

UNIVERSIDADE DE CAXIAS DO SUL
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE
PROCESSOS E TECNOLOGIAS

ANÁLISE TERMODINÂMICA DO SISTEMA TERNÁRIO
ÁGUA/ÁCIDO CLORÍDRICO/POLIAMIDA 66

Jocelei Duarte

Caxias do Sul – 2013

Jocelei Duarte

**ANÁLISE TERMODINÂMICA DO SISTEMA TERNÁRIO
ÁGUA/ÁCIDO CLORÍDRICO/POLIAMIDA 66**

Dissertação apresentada ao Programa de Mestrado em Engenharia de Processos e Tecnologias da Universidade de Caxias do Sul, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia de Processos e Tecnologias com a orientação da Prof^a. Dr^a. Mára Zeni Andrade e a co-orientação da Prof^a. Dr^a. Venina dos Santos.

Caxias do Sul – 2013

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
Universidade de Caxias do Sul
UCS - BICE - Processamento Técnico

D812a Duarte, Joicelei
Análise termodinâmica do sistema ternário água/ácido
clorídrico/poliamida 66 / Joicelei Duarte. – 2013.
133 f. : il. ; 30 cm

Apresenta bibliografia.

Dissertação (Mestrado) – Universidade de Caxias do Sul, Programa de
Pós-Graduação em Engenharia de Processos e Tecnologias, 2013.

Orientador: Prof.^a Dr.^a Mára Zeni Andrade ; co-orientação: Prof.^a Dr.^a
Venina dos Santos.

1. Filtração por membranas. 2. Diagrama de fases. 3. Solução
polimérica. I. Título.

CDU 2.ed.: 66.081.6

Índice para o catálogo sistemático:

- | | |
|----------------------------|---------------|
| 1. Filtração por membranas | 66.081.6 |
| 2. Diagrama de fases | 544.344.015.3 |
| 3. Solução polimérica | 544.777 |

Catalogação na fonte elaborada pela bibliotecária
Ana Guimarães Pereira – CRB 10/1460

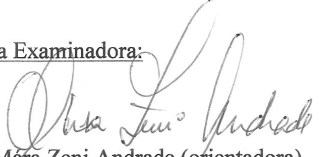
ANÁLISE TERMODINÂMICA DO SISTEMA TERNÁRIO ÁGUA/
POLIAMIDA 66/ ÁCIDO CLORÍDRICO

Jocelei Duarte

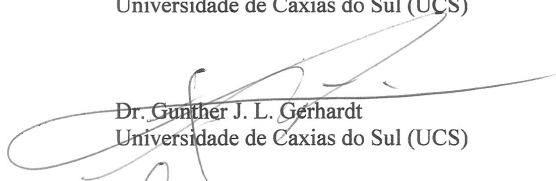
Dissertação de Mestrado submetida à Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos e Tecnologias da Universidade de Caxias do Sul, como parte dos requisitos necessários para a obtenção do título de Mestre em Engenharia de Processos e Tecnologias, Área de Concentração: Desenvolvimento de Processos e Produtos Industriais.

Caxias do Sul, 16 de Agosto de 2013.

Banca Examinadora:


Dr.^a Mára Zeni Andrade (orientadora)
Universidade de Caxias do Sul (UCS)

Venina dos Santos
Dr.^a Venina dos Santos (co-orientadora)
Universidade de Caxias do Sul (UCS)


Dr. Gunther J. L. Gerhardt
Universidade de Caxias do Sul (UCS)

Laura Berosain Gonella
Dr.^a Laura B. Gonella
Universidade de Caxias do Sul (UCS)

Maria Isabel Felisberti
Dr.^a Maria Isabel Felisberti
Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP)


Dr. Otávio Bianchi
Universidade de Caxias do Sul (UCS)

"Acredite em si próprio e chegará um dia em que os outros não terão outra escolha senão acreditar com você."

Cynthia Kersey

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus por me dar forças para concluir mais essa etapa da minha vida.

A minha mãe Antonieta e meu marido Evilásio pelo apoio, incentivo e por entender o longo período de abandono.

Ao meu pai que mesmo não estando mais conosco, tenho certeza, torceu por mim.

A Prof^a Mára pela orientação e compreensão.

A Prof^a Venina pela ajuda e por todas as vezes que fez o papel de bolsista, catando poliamida.

A Prof^a Maria Alice por me oferecer sua casa, pela acolhida e pelas longas conversas até tarde da noite.

Aos professores Otávio Bianchi, Marcelo Godinho, Cesar Aguzzoli, Luiz Muniz e Gunther Gerhardt pelos esclarecimentos valiosos, que muito me ajudaram.

Aos meus amigos Vinícios Pistor e Matheus Poletto que me auxiliaram com o DRX.

Aos meus colegas de mestrado e de laboratório, pelas longas horas de estudo, pelo nosso passa-tempo predileto (nossas conversas) e pela valiosa amizade que se consolidou.

A todos os bolsistas do LPQM que sempre me ajudaram, catando poliamida.

A todas as professoras que orientam no LPQM, pelo apoio, incentivo e amizade.

Aos meus amigos e colegas da UCS, Rose, Sônia, Fabi, Tina, Raquel, Valissa e Rodrigo.

As minhas companheiras de viagem, Machi, Vivian e Greice, que torceram por mim.

A minha amiga Patricia por tudo.

A minha grande amiga Zulma por todas as orações a mim dedicadas.

Aos colegas e professores do programa de pós-graduação PGEPROTEC que de alguma forma contribuíram para a realização deste trabalho.

Enfim, a todos os meus amigos e familiares que me apoiaram e incentivaram nesta conquista, o meu eterno agradecimento.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	25
2	OBJETIVOS.....	27
2.1	Objetivo geral.....	27
2.2	Objetivos Específicos.....	27
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	28
3.1	Polímeros/viscosimetria.....	28
3.1.1	Polímeros.....	28
3.1.1.1	Polimerização, síntese e propriedades das poliamidas.....	29
3.1.1.2	Propriedades físicas e químicas das poliamidas alifáticas.....	32
3.1.2	Viscosidade de polímeros.....	36
3.2	Polímeros em solução.....	38
3.2.1	Solvente/Não-solvente.....	38
3.2.1.1	Ácido Clorídrico (HCl).....	40
3.2.1.2	Ácido Fórmico (FA).....	40
3.2.1.3	Não-solvente – Água (H ₂ O).....	41
3.2.2	Soluções poliméricas verdadeiras.....	41
3.2.2.1	Propriedades específicas de soluções verdadeiras.....	412
3.2.2.2	Dissolução e inchamento de polímeros.....	42
3.2.3	Termodinâmica de soluções poliméricas e afinidade termodinâmica de um solvente com um polímero.....	43
3.2.3.1	Modelos de abordagens para a termodinâmica de soluções poliméricas.....	43

3.2.3.2	Termodinâmica	47
3.2.3.3	Pressão de Vapor de Soluções de Polímeros	50
3.3	Sistemas binários e ternário.....	50
3.3.1	Teoria de Flory-Huggins para sistemas binários e ternários	53
3.3.1.1	Parâmetro de interação não-solvente/solvente (g_{12})	54
3.3.1.2	Parâmetro de interação não-solvente/polímero (χ_{13}).....	54
3.3.1.3	Parâmetro de interação solvente/polímero (χ_{23}).....	55
3.4	Membranas	55
3.4.1	Processos de separação por membranas (PSM)	55
3.4.2	Classificação das membranas.....	58
3.4.3	Preparação de membranas microporosas assimétricas.....	60
3.4.3.1	Processos de separação de fases	62
3.4.4	Características das membranas.....	65
3.4.5	Fenômenos Envolvidos nos Processos de Separação por Membranas	68
3.4.6	Membranas de poliamida 66	70
4	MATERIAIS E MÉTODOS.....	71
4.1	Materiais	71
4.2	Métodos	72
4.2.1	Preparação dos filmes de PA66/FA e PA66/HCl	72
4.2.2	Caracterização da poliamida 66 (PA66).....	73
4.2.2.1	Determinação da massa molar viscosimétrica média (M_v) da PA66.....	73

4.2.2.2	Determinação de absorção de água pela PA66.....	74
4.2.2.3	Análise espectroscópica na região do infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR)	75
4.2.2.4	Análise Térmica - Calorimetria diferencial de varredura (DSC).....	75
4.2.2.5	Difração de raios X (DRX).....	76
4.2.2.6	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	76
4.2.3	Preparação das soluções e técnicas para comprovar ser o sistema poliamida 66/ácido clorídrico uma solução verdadeira.....	76
4.2.3.1	Afinidade entre os componentes.....	76
4.2.3.2	Formação espontânea.....	77
4.2.3.3	Concentração constante no tempo	78
4.2.3.4	Homogeneidade	80
4.2.3.5	Determinação de grau de inchamento.....	80
4.2.3.6	Determinação do parâmetro de interação não-solvente/solvente (g_{12}).....	80
4.2.3.7	Determinação do parâmetro de interação não-solvente/polímero (χ_{13})	80
4.2.3.8	Preparação das soluções para determinação do parâmetro de interação solvente/polímero (χ_{23})	81
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	84
5.1	Poliamida 66.....	84
5.1.1	Determinação da massa molar viscosimétrica média (M_V) e do raio viscosimétrico (R_V) da poliamida 66	84
5.1.2	Determinação de absorção de água pela PA66	90

5.1.3	Análise de espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR).....	91
5.1.4	Análise Térmica – Calorimetria diferencial de varredura (DSC)	93
5.1.5	Difração de raios X (DRX)	94
5.1.6	Análise morfológica por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) dos filmes de PA66	96
5.2	Polímeros em solução.....	101
5.2.1	Soluções Verdadeiras de Polímeros - Propriedades Específicas.....	101
5.2.2	Afinidade entre os componentes com formação espontânea de solução	102
5.2.3	Concentração constante no tempo e homogeneidade.....	103
5.2.4	Estabilidade termodinâmica	103
5.2.5	Dissolução e grau de inchamento de polímeros	104
5.3	Sistemas binários e ternário.....	105
5.3.1	Sistemas binários.....	106
5.3.1.1	Parâmetro de interação não-solvente/solvente (g_{12})	106
5.3.1.2	Parâmetro de interação não-solvente/polímero (χ_{13}).....	110
5.3.1.3	Parâmetro de interação solvente/polímero (χ_{23}).....	111
5.3.2	Sistemas ternários.....	116
6	CONCLUSÕES	123
7	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	126
8	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	127

LISTA DE EQUAÇÕES

Equação 1	$\Delta H = V(\delta_P - \delta_S)^2 \varphi_P \varphi_S$	32
Equação 2	$[\eta] = K \cdot (M_V)^\alpha$	37
Equação 3	$\frac{\Delta S}{K} = -n_1 \ln \varphi_1 - n_2 \ln \varphi_2$	45
Equação 4	$\varphi_1 = \frac{n_1 V_1}{n_1 V_1 + n_2 V_2}$	45
Equação 5	$\varphi_2 = \frac{n_2 V_2}{n_1 V_1 + n_2 V_2}$	45
Equação 6	$\ln(a_1) = \ln(1 - \varphi_2) + \left[1 - \frac{1}{r}\right] \varphi_2$	45
Equação 7	$\ln a_1^{res} = \chi \varphi_2^2$	45
Equação 8	$\ln a_1 = \frac{\Delta \mu_1}{RT} = \ln(1 - \varphi_2) + \varphi_2 + \chi_1 \varphi_2^2$	46
Equação 9	$a_1 = \frac{p_1}{p_1^0}$	47
Equação 10	$\Delta G_m = \Delta H_m - T \Delta S_m$	47
Equação 11	$\chi = \frac{w}{RT}$	48
Equação 12	$w = N_A Z \left[w_{12} - \frac{w_{11} + w_{22}}{2} \right]$	48
Equação 13	$\Delta H_m = (n_1 + r n_2) W \varphi_1 \varphi_2$	48
Equação 14	$\frac{\Delta G_m}{RT} = x_1 \ln \varphi_1 + x_2 \ln \varphi_2 + \chi \varphi_1 \varphi_2 \left[x_1 + x_2 \frac{V_2}{V_1} \right]$	49
Equação 15	$\Delta \mu_i = \Delta G_i = RT \ln \frac{p_i}{p_i^0}$	50

Equação 16	$\mu_i = \mu_i^0$	50
Equação 17	$\ln \frac{p_1}{p_1^0} = \ln(1 - \varphi_2) + \varphi_2 + \chi_1 \varphi_2^2$	50
Equação 18	$\chi = \frac{\left[\ln \left(\frac{p_1}{p_1^0} \right) - \ln \varphi_1 - \left(1 - \frac{1}{N_2} \right) \varphi_2 \right]}{\varphi_2^2}$	50
Equação 19	$G^E = \Delta G_m - RT(x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2)$	54
Equação 20	$\frac{\Delta G_m}{RT} = x_1 \ln \varphi_1 + x_2 \ln \varphi_2 + g_{12}(\varphi) x_1 \varphi_2$	54
Equação 21	$g_{12} = \frac{1}{x_1 \varphi_2} \left[x_1 \ln \frac{x_1}{\varphi_1} + x_2 \ln \frac{x_2}{\varphi_2} + \frac{G^E}{RT} \right]$	54
Equação 22	$\chi_{13} = -\frac{\ln(1 - \varphi_3) + \varphi_3}{\varphi_3^2}$	55
Equação 23	$\% \text{ umidade} = \frac{(m_f - m_i)}{m_i} \cdot 100$	75
Equação 24	$X_c = 100 * \left(\frac{\Delta H_f}{\Delta H_f^0} \right)$	75
Equação 25	$\eta_{rel} = \frac{\eta}{\eta_0} = \frac{t}{t_0}$	84
Equação 26	$\eta_{esp} = \eta_{rel} - 1 = \frac{t - t_0}{t_0}$	84
Equação 27	$\eta_{esp red.} = \frac{\eta_{esp}}{c}$	85
Equação 28	$\eta_{iner} = \frac{\ln \eta_{rel}}{c}$	85
Equação 29	$\frac{\eta_{sp}}{c} = [\eta] + K'[\eta]^2 c$	85

Equação 30	$\frac{\ln \eta_r}{c} = [\eta] + K'' [\eta]^2 c$	85
Equação 31	$\eta = \eta_0 (1 + 2,5\varphi + \dots)$	89
Equação 32	$[\eta]M = \frac{10\pi N_A R_v^3}{3}$	89
Equação 33	$\ln \frac{w_1}{w_3} = b \ln \frac{w_2}{w_3} + a$	118
Equação 34	$\frac{\Delta G_m}{RT} = n_1 \ln \varphi_1 + n_2 \ln \varphi_2 + n_3 \ln \varphi_3 + g_{12} n_1 \varphi_2 + \chi_{13} n_1 \varphi_3 + \chi_{23} n_2 \varphi_3$..	121

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 Rota das sínteses dos monômeros da PA6 e PA66	30
Figura 2 Reação da hexametilenodiamina com ácido adípico para a síntese da poliamida 66	31
Figura 3 Representação da ligação entre o grupo carbonila e o grupo amino, com os respectivos comprimentos de ligação (em Ângstrons) (a) e estruturas de ligações de hidrogênio existentes em uma poliamida (náilon 6,6) (b).....	31
Figura 4 Curva de DRX padrão da PA66 com picos característicos (a); projeção da célula unitária da PA66 (forma α) (b) e forma geométrica da estrutura triclinica e seus planos cristalográficos (c).....	33
Figura 5 Curva de DSC da PA66 pura, apresentando o evento de pré-cristalização	34
Figura 6 Curva de DSC de uma amostra de PA66	35
Figura 7 Curvas (TGA) da PA66 em N ₂ , após 620°C em ar sintético.....	36
Figura 8 Processo de solubilização de um polímero mostrando dois estágios.....	38
Figura 9 Equação química entre o ácido clorídrico e a água.....	39
Figura 10 Reação de decomposição do ácido fórmico (FA) por aquecimento ao ser tratado com PC _{l5}	40
Figura 11 Modelo de rede para uma solução ideal/regular (a) e modelo de rede para uma solução polimérica (b)	44
Figura 12 Esquema ilustrativo das interações que ocorrem entre as moléculas do solvente e do polímero.....	48
Figura 13 Representação esquemática de diagrama de fase binário (ΔG x composição) (a), indica as regiões: estável (E); meta-estável (M) e instável (I), assim como a posição da binodal, espinodal e ponto crítico (P.C.) (b).....	51

Figura 14 Construção da linha binodal em um diagrama de fases ternário (a) ΔG_m x composição e (b) projeção da posição das linhas binodal e espinodal em um diagrama de fases ternário.....	52
Figura 15 Representação esquemática das alterações na composição da binodal durante a difusão em um sistema ternário não-solvente/solvente/polímero	52
Figura 16 Atividade do solvente em soluções poliméricas como função da fração de volume do solvente, de acordo com a teoria de Flory-Huggins ($\chi_{12} = 0,5$).	53
Figura 17 Estruturas simétricas e assimétricas de membranas poliméricas	59
Figura 18 Membranas em diferentes módulos	60
Figura 19 Esquema do processo de inversão de fases de solução polimérica em um não-solvente.....	62
Figura 20 Diagrama de fases esquemático típico de um sistema ternário: (1) trajetória da composição em um processo de separação líquido-líquido com atraso; (2) trajetória da composição em um processo de separação líquido-líquido instantâneo; (A) nucleação da fase pobre em polímero (separação binodal); (B) estrutura bicontínua (separação espinodal); (C) nucleação da fase rica em polímero (separação binodal)	63
Figura 21 Estrutura de membrana	66
Figura 22 Diferentes tamanhos de poros na estrutura de uma mesma membrana.	67
Figura 23 Representação esquemática dos fenômenos de polarização por concentração e formação da camada gel.	68
Figura 24 Diagrama esquemático de um viscosímetro de nível suspenso do tipo Ubbelohde.	73
Figura 25 Viscosímetro de Ubbelohde mergulhado e fixado em banho termostatizado.....	74
Figura 26 Ensaio de afinidade entre a PA66 e o HCℓ.	77
Figura 27 Ensaio de formação espontânea da solução de PA66/HCℓ: reator dupla-camisa contendo <i>pellets</i> de PA66 em HCℓ, conectado a um banho termostatizado e a um termopar (a),	

reator dupla-camisa contendo <i>pellets</i> de PA66 em HCl, com vácuo na dupla-camisa e isolado com lã de vidro (b).....	77
Figura 28 Ensaio da constância da concentração no tempo da solução de PA66/HCl: solução de PA66/HCl congelada em N ₂ líquido (-196°C) (a); a mesma solução em agitação após o descongelamento (b).....	78
Figura 29 Ensaio da constância da concentração no tempo da solução de PA66/HCl: reator dupla-camisa contendo solução de PA66/HCl, com temperatura de -5°C (a), a mesma solução, elevando a temperatura a 96°C (b).	79
Figura 30 Ensaio de inchamento em balão contendo HCl e com alguns <i>pellets</i> de PA66	80
Figura 31 Aparato experimental para a preparação das soluções de poliamida 66 com posterior remoção da fase vapor (HCl e FA).	82
Figura 32 Esquema experimental de borbulhamento da fase vapor removida das soluções poliméricas e solventes em água ultrapura Milli-Q.....	82
Figura 33 Relação entre a $\eta_{\text{esp. red}} \times c$ e $\eta_{\text{iner.}} \times c$ extrapolando para uma concentração igual a zero, obtendo o valor da viscosidade intrínseca $[\eta]$ para a PA66 em ácido fórmico 90%.	86
Figura 34 Relação entre a $\eta_{\text{esp. red}} \times c$ e $\eta_{\text{iner.}} \times c$ extrapolando para uma concentração igual a zero, obtendo o valor da viscosidade intrínseca $[\eta]$ para a PA66 em ácido clorídrico 37-38%.	87
Figura 35 Representação esquemática de um novelo molecular expandido em um bom solvente (a), modelo de uma molécula de polímero como uma esfera rígida (b).....	88
Figura 36 Para o movimento do centro de massa, um elipsóide, com um raio hidrodinâmico (R_H) recebe o mesmo atrito que o de uma esfera de raio R_H faz. Do mesmo modo, uma cadeia linear com um raio R_H difunde com o mesmo coeficiente de difusão que a esfera de raio R_H	90
Figura 37 Espectro de infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR) do <i>pellet</i> de PA66 e do filme de PA66/HCl, e a qual parte da estrutura do monômero da PA correspondem às bandas destacadas.	91

Figura 38 Espectro de FT-IR dos filmes de PA66 preparados em FA e HCℓ	92
Figura 39 Curvas de DSC para a poliamida 66 e para os filmes de PA66 em HCℓ e em FA. .	93
Figura 40 Difratoograma de raios X da PA66.	95
Figura 41 Padrão de difração de raios-X da PA66 com os devidos planos.	96
Figura 42 Micrografia (MEV) da superfície superior das membranas de PA66 na forma de filmes preparada em FA (a) e preparadas em HCℓ (b) (2000x).	97
Figura 43 Esquema representativo do crescimento de esferulitos.	98
Figura 44 Superfície superior de filme de PA66 em HCℓ (2000x).	98
Figura 45 Micrografia (MEV) da seção transversal dos filmes de PA66	99
Figura 46 Representação esquemática da separação de fases S-L (cristalização) depois da separação de fases líquido-líquido (L-L): após o início da inversão de fases (a) e englobamento das micelas pela fase rica em polímero (b)	100
Figura 47 Solução homogênea de PA66 em HCℓ, após ensaio de afinidade entre os componentes	102
Figura 48 Microscopia ótica da solução PA66/HCℓ - 20 g/100 cm ³ (10x).	103
Figura 49 Energia livre de Gibbs da mistura (ΔG_m) para os sistemas binários PA66/FA e PA66/HCℓ em função da fração volumétrica de PA66 (φ_2), a qual é diferente entre os sistemas em função da concentração dos solventes.	104
Figura 50 Ensaio de dissolução de <i>pellets</i> de PA66 em contato com vapor de HCℓ.	105
Figura 51 Comportamento da energia livre de Gibbs da mistura não-solvente/solvente para os sistemas H ₂ O/FA (a) e H ₂ O/HCℓ (b) (experimental, teórico e com ajuste polinomial).	107
Figura 52 Diferença de posicionamento experimental entre os sistemas H ₂ O/FA e H ₂ O/HCℓ na parábola da energia livre de Gibbs (ΔG_m).	108

Figura 53 Parâmetro de interação não-solvente/solvente (g_{12}), sendo (a) para o sistema H_2O/FA e (b) para H_2O/HCl	108
Figura 54 Atividade dos ácidos fórmico (FA) e clorídrico (HCl) em função da fração volumétrica de PA66 (ϕ_3) em solução.....	112
Figura 55 Apresenta os pontos experimentais que fornecem os dados resultantes das medidas de pressão de vapor (VP) e por ajuste não linear, os parâmetros de interação solvente/polímero (χ_{23}).....	114
Figura 56 Diagramas ternários de fases comparando a composição inicial (sistema binário χ_{12}) com a do ponto de névoa (composição final) para os sistemas $H_2O/FA/PA66$ (a) e $H_2O/HCl/PA66$ (b), construído a partir de dados experimentais e simulados.....	117
Figura 57 Linearização da curva do ponto de névoa (LCP) para os sistemas $PA66/FA/H_2O$ e $PA66/HCl/H_2O$, baseado no <i>Boom's LCP correlation</i>	118
Figura 58 Curva dos pontos de névoa experimental, e a curva do ponto de névoa teórica baseado no <i>Boom's LCP correlation</i> , para os sistemas $PA66/FA/H_2O$ (a) e $PA66/HCl/H_2O$ (b).	120
Figura 59 Energia livre de Gibbs da mistura (ΔG_m) para os sistemas ternários $PA66/FA/H_2O$ (a) e $PA66/HCl/H_2O$ (b), em função da fração volumétrica de PA66.....	121

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 Termos empregados em viscosimetria	37
Quadro 2 Processos de separação por membranas e algumas de suas aplicações.....	57

LISTAS DE SIGLAS, TERMOS E ABREVIACOES

Å	Ångström (1 Å = 10 ⁻¹⁰ m ou 0,1 nanômetros)
a ₁	Atividade do solvente
CLG	Cromatografia gás-líquido
χ ou χ ₁ ou χ ₁₂	Parâmetro de interação de Flory-Huggins ou parâmetro de interação solvente-polímero (sistemas binários)
χ ₁₂ ou g ₁₂	Parâmetro de interação não-solvente/solvente (sistemas ternários)
χ ₁₃	Parâmetro de interação não-solvente/polímero (sistemas ternários)
χ ₂₃	Parâmetro de interação solvente/polímero (sistemas ternários)
DRX	Difração de raios X
DSC	Calorimetria diferencial de varredura
δ	Parâmetro de solubilidade
ΔG _m	Energia livre da mistura ou energia livre de Gibbs da mistura
ΔH _m	Entalpia da mistura
ΔV _m	Variação do volume da mistura
ΔS _m	Entropia da mistura
FA	Ácido fórmico
FTIR	Infravermelho por transformada de Fourier
φ	Fração volumétrica
φ ₁	Fração em volume do solvente (sistemas binários)
φ ₂	Fração em volume do polímero (sistemas binários)
φ ₁	Fração em volume do não-solvente (sistemas ternários)
φ ₂	Fração em volume do solvente (sistemas ternários)
φ ₃	Fração em volume do polímero (sistemas ternários)
G ^E	Energia livre em excesso
H _f	Entalpia de fusão
HCl	Ácido clorídrico
η _{rel.}	Viscosidade relativa
η _{esp.}	Viscosidade específica

$\eta_{esp. red.}$	Viscosidade específica reduzida
$\eta_{iner.}$	Viscosidade inerente
$[\eta]$	Viscosidade intrínseca
IF	Inversão de fase
IV	Espectroscopia de infravermelho
J_{NS}	Fluxo de não-solvente
J_s	Fluxo de solvente
K_a	Constante de dissociação ácida
L-L	Processo de separação de fases líquido-líquido
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
MF	Microfiltração
\overline{M}_v	Massa molar viscosimétrica média
μm	Micrometros = 10^{-6} m
μ_1^0	Potencial químico do solvente puro
μ_1	Potencial químico do solvente na solução
N_A	Número de Avogadro
NF	Nanofiltração
N_1 ou n_1	Número de moléculas de solvente
N_2 ou n_2	Número de moléculas de polímero
OI	Osmose inversa
PA6	ϵ -policaprolactama, poliamida 6 ou <i>Nylon 6</i>
PA66	Poli(hexametileno adipamida), poliamida 66 ou <i>Nylon 66</i>
PC	Policarbonato
PCl_5	Pentacloroeto de fósforo
p.e.	Ponto de ebulição
PEG	Poli(etilenoglicol)
POM	Polioximetileno
PSM	Processos de separação com membranas
PVA	Poli(vinil álcool)
P_1	Pressão de vapor do solvente na solução
P_1^0	Pressão de vapor do solvente puro
P_2	Pressão de vapor do polímero puro
r	Segmentos por molécula de polímero

R	Constante dos gases = 8,31431 J/K·mol
R _H	Raio hidrodinâmico
R _S	Raio de Stokes
R _v	Raio viscosimétrico médio
S-L	Processo de separação de fases sólido-líquido ou cristalização
T	Temperatura absoluta (K)
TGA	Análise termogravimétrica
T _f	Temperatura de fusão cristalina
T _g	Temperatura de transição vítrea
θ	Theta
UCST	Temperatura de solução crítica superior
UF	Ultrafiltração
VPO	Osmometria de pressão de vapor
VP	Pressão de vapor
V ₁	Volume molar do solvente (sistemas binários)
V ₂	Volume molar do polímero (sistemas binários)
w	Energia de interação
w ₁₂	Energia de interação entre solvente/polímero
w ₁₁	Energia de interação entre solvente/solvente
W ₂₂	Energia de interação entre polímero/polímero
X _c	Grau de cristalinidade
x ₁	Fração molar do solvente (sistemas binários)
x ₂	Fração molar do polímero (sistemas binários)
Z	Número de coordenação

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 Parâmetros de rede das formas estruturais α e γ da PA66.....	34
Tabela 2 Dados das propriedades dos solventes e da PA66 investigados.....	71
Tabela 3 Condições de preparação dos filmes de PA66.....	72
Tabela 4 Viscosidades em diferentes concentrações de PA66/FA.....	85
Tabela 5 Viscosidades em diferentes concentrações de PA66/HCl.....	87
Tabela 6 Medida do raio viscosimétrico médio (R_v) a partir da viscosidade intrínseca $[\eta]$	89
Tabela 7 Características térmicas e grau de cristalinidade da PA66 e dos filmes de PA66.....	94
Tabela 8 Valores de ΔG_m em função de ϕ_1 para os sistemas H ₂ O/FA e H ₂ O/HCl.....	106
Tabela 9 Resumo da dependência da concentração do parâmetro de interação não-solvente/solvente (g_{12}) para os sistemas H ₂ O/FA e H ₂ O/HCl.....	109

RESUMO

O ponto de partida para a preparação de membranas poliméricas por inversão de fases (IF) é ter uma solução termodinamicamente estável. A teoria de Flory-Huggins guiou a construção dos diagramas ternários para os sistemas água/ácido fórmico/poliamida 66 e água/ácido clorídrico/poliamida 66, comparando os dados experimentais com dados teóricos, identificando o tipo de separação de fases que ocorre e descrevendo o comportamento termodinâmico dos processos de formação de membranas assimétricas preparadas por IF. Neste trabalho foi avaliado o comportamento termodinâmico de soluções de poliamida 66 (PA66) em ácido fórmico (FA) e em ácido clorídrico (HCl), quanto à classificação como soluções verdadeiras. Foi determinada a massa molar viscosimétrica média (Mv) da PA66 comercial utilizada, sendo $\simeq 11\ 600\ \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$. Foram caracterizados a PA66 e os filmes de PA66 em FA e PA66 em HCl, por calorimetria diferencial de varredura (DSC), por difração de raios X (DRX), por espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR) e por microscopia eletrônica de varredura (MEV). O método UNIFAC (*universal quasi-chemical functional group activity coefficient*) foi usado para a determinação dos parâmetros de interação não-solvente/solvente (g_{12}) para os sistemas H₂O/FA e H₂O/HCl. A partir de medidas de inchamento (*swelling*) o parâmetro de interação não-solvente/polímero (χ_{13}) para H₂O/PA66 encontrado foi de 2,77. Os parâmetros de interação solvente/polímero (χ_{23}) foram determinados por meio de medidas de pressão de vapor (VP) para os sistemas PA66/FA e PA66/HCl, sendo de -9,0 e -7,74 respectivamente. A curva do ponto de névoa (*cloud point curve*) teórica foi calculada com base na “*Boon's LCP Correlation*” e comparada à curva do ponto de névoa experimental. A energia livre de Gibbs da mistura (ΔG_m) ternária e o χ_{23} , indicam que o FA é o melhor solvente para a PA66, porém, a concentração do HCl (37-38%), sua volatilidade e a fração volumétrica de PA66 (ϕ_3) dissolvida, mostram que o HCl também é um bom solvente para a PA66, fato comprovado pela morfologia das membranas obtidas.

Palavras-chave: Solução polimérica, parâmetro de interação, diagrama de fases, inversão de fase.

ABSTRACT

The starting point for the preparation of polymer membranes by phase inversion is having a thermodynamically stable solution. The Flory-Huggins theory guided the construction of the ternary diagrams for water/formic acid/polyamide 66 and water/hydrochloric acid/polyamide 66 systems by comparing the experimental data with theoretical, identifying the type of phase separation occurring, and describing the behavior of the thermodynamic processes of formation of asymmetric membranes prepared by phase inversion. In this work, the thermodynamic behavior of solutions of polyamide 66 (PA66) in formic acid (FA) and in hydrochloric acid (HCl), was studied to evaluate their classification as true solutions. The viscosimetric average molar mass (M_w) of commercial PA66 was determined to be $\approx 11\,600\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$. The PA66 and PA66 films in AF and in HCl were characterized by differential scanning calorimetry (DSC), by X-ray diffraction (XRD), by Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR) and by scanning electron microscopy (SEM). The UNIFAC method (*universal quasi-chemical functional group activity coefficient*) was used for the determination of non-solvent/solvent interaction parameters (g_{12}) for the H₂O/FA and H₂O/HCl systems. From measurements of swelling, the polymer/non-solvent interaction parameter (χ_{13}) for H₂O/PA66 was found to be 2.77. The solvent/polymer interaction parameters (χ_{23}) were determined as -9.0 and -7.74 by measuring the vapor pressure (VP) systems for PA66/FA and PA66/HCl, respectively. The theoretical cloud point curve was calculated based on "Boon's LCP Correlation" and compared to the curve of the experimental cloud point. The ternary Gibbs free energy of mixing (ΔG_m) and χ_{23} , indicate that the FA is the best solvent for the PA66, however, the concentration of HCl (37-38%), its volatility and the volume fraction of dissolved PA66 (ϕ_3), show that HCl is also a good solvent for the PA66, which is proven by the membrane morphology obtained.

Keywords: Polymer solution, interaction parameter, phase diagram, phase inversion.

1 INTRODUÇÃO

O crescimento da população mundial, assim como seu nível de exigência, tanto em qualidade, quanto em quantidade, levou a indústria a produzir cada vez mais alimentos, remédios, roupas e todos os tipos de bens duráveis e não duráveis necessários, direta e indiretamente, ao homem. Frente a essa realidade, novas tecnologias têm surgido para atender tal demanda e exigências da população, neste contexto os Processos de Separação por Membranas (PSM) apareceram como alternativa baseada em tecnologias limpas, com suas características modulares e baixo custo energético.

A principal vantagem dos PSM é a separação ocorrer sem mudança de fase dos componentes, diferente dos processos clássicos de separação, como a destilação. Por isso, além de serem economicamente mais vantajosos pelo menor gasto com energia, os PSM podem ser empregados na separação de substâncias termolábeis, muito comuns nas áreas biomédicas, na concentração de sucos, onde o uso de processos térmicos altera as propriedades organolépticas, entre outros (BASSETI, 2002). Outra vantagem deste processo é a simplicidade de operação, equipamentos compactos, facilidade para combinação com outros processos e de aumento na escala de produção (MULDER, 2003).

O marco para o crescimento industrial e comercial dos PSM foi o desenvolvimento de membranas anisotrópicas de acetato de celulose, pelos pesquisadores Loeb e Sourirajan (1961), utilizando a técnica de inversão de fases. Essas membranas se caracterizam por apresentarem na superfície uma camada fina compacta contendo poros ou não (denominada “pele”), responsável pela seletividade, suportada por uma estrutura porosa, que garante resistência mecânica à pele e que oferece pouca resistência ao transporte. Como a espessura da pele é muito fina (menor que $1\mu\text{m}$), a resistência ao transporte através dessas membranas é baixa quando comparada com outras membranas densas homogêneas, preparadas a partir do mesmo material (BAKER, 2004).

Em PSM frequentemente são utilizadas membranas poliméricas, e a poliamida 66 (PA66), é um dos polímeros utilizados para esta aplicação (YAO *et al.*, 1988). Estas são obtidas principalmente pela técnica de inversão de fases, pois essa técnica permite controlar variáveis importantes que regulam a morfologia dessas membranas melhorando assim, o desempenho do processo (SCOTT, 1995; HABER, 2006).

Uma grande variedade de membranas de separação estão hoje disponíveis no mercado para diversas aplicações. Processos de separação distintos requerem membranas com

1 INTRODUÇÃO

características bem diferentes. Nos processos de microfiltração e ultrafiltração onde ocorre filtração por diferença de tamanho, são usadas membranas porosas que funcionam como peneiras. Processos como separação de gases e pervaporação, onde o mecanismo de transporte e seletividade envolve a solubilidade e a difusão, exigem membranas densas.

Nos últimos anos, a literatura tem apresentado um grande número de trabalhos abordando estudos tanto da termodinâmica das soluções poliméricas, quanto da cinética de transferência de massa, na formação da pele filtrante e da subcamada das membranas poliméricas assimétricas (PETRUS, 1997).

O conhecimento das propriedades termodinâmicas de um sistema ternário é relevante para entender e prever a formação de membranas (BULTE *et al.*, 1996). Muitos pesquisadores têm estudado a morfologia e propriedades das membranas de poliamida (YAO *et al.*, 1988; LIN *et al.*, 2006; ZENI *et al.*, 2008; POLETTO *et al.*, 2011), bem como as interações físico-químicas entre os componentes na solução polimérica e propriedades termodinâmicas de sistemas não-solvente (1)/solvente (2)/polímero (3) (ALTENA & SMOLDERS, 1982; BOOM *et al.*, 1994; BULTE *et al.*, 1996; ZHANG *et al.*, 2011). O equilíbrio termodinâmico requer a determinação de três parâmetros de interação (binários), independentes ou funções de parâmetros de interação, que são: o parâmetro de interação não-solvente/solvente (g_{12}), não-solvente/polímero (χ_{13}) e solvente/polímero (χ_{23}).

O estudo do comportamento de soluções de polímeros requer uma abordagem termodinâmica que apresenta aspectos diferenciados daqueles geralmente empregados no estudo de soluções formadas apenas por componentes de baixa massa molar (LUCAS *et al.*, 2001). O tamanho e a conformação das macromoléculas introduzem alterações no comportamento termodinâmico, bem como, apresentam desvios muito grandes da idealidade. Levando em conta essas considerações, é possível determinar os parâmetros de interação binários e posteriormente relacioná-los de modo a construir a curva do ponto de névoa (*cloud point curve*) e, na sequência o diagrama ternário. A partir desse, é possível relacionar as propriedades de solubilidade entre os componentes que fazem parte do sistema na obtenção de membranas de PA66 em ácido fórmico e/ou ácido clorídrico, utilizando água como não-solvente.

2 OBJETIVOS

2.1 *Objetivo geral*

Relacionar a influência das propriedades termodinâmicas no sistema ternário água/ácido clorídrico (HCl)/poliamida 66 (PA66) com a morfologia das membranas de PA66.

2.2 *Objetivos Específicos*

- Caracterizar a poliamida 66 por: viscosimetria; calorimetria diferencial de varredura (DSC); difração de raios X (DRX); espectroscopia de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) e microscopia eletrônica de varredura (MEV);
 - caracterizar as soluções de PA66 em HCl;
 - desenvolver metodologia para a determinação da pressão de vapor das soluções de polímero/solvente e dos solventes puros;
 - calcular as pressões de vapor das soluções de PA66 (5, 10, 15, 20, 25 e 30 g em massa) em HCl e em ácido fórmico (FA), e dos solventes puros;
 - determinar a atividade dos solventes a partir da pressão de vapor das soluções em relação aos solventes puros;
 - determinar e avaliar o parâmetro de interação não-solvente/solvente (g_{12}) e o parâmetro de interação não-solvente/polímero (χ_{13});
 - determinar e avaliar o parâmetro de interação solvente/polímero (χ_{23}), a partir das medidas de atividade dos solventes;
 - construir e interpretar o diagrama ternário de fases a partir da curva do ponto de névoa, para os sistemas H₂O/FA/PA66 e H₂O/HCl/PA66.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 *Polímeros/viscosimetria*

3.1.1 *Polímeros*

Em 1846, Christian Schönbien, tratou o algodão com ácido nítrico, dando origem à nitrocelulose, primeiro polímero semissintético. O primeiro polímero sintético foi produzido por Leo Baekeland, em 1912, obtido a partir da reação entre fenol e formaldeído. Esta reação gerava um produto sólido (resina fenol-formol), denominada Baquelite[®]. Até o final da Primeira Guerra Mundial, todas as descobertas na área de polímeros foram por acaso, por meio de regras empíricas. Somente em 1920, Hermann Staudinger, propôs a teoria da macromolécula. Esta nova classe de materiais era apresentada como compostos formados por moléculas de alta massa molar (FLORY, 1953).

A partir de 1929, Wallace H. Carothers divulgou as reações de condensação que deram origem aos poliésteres e às poliamidas. De 1937, até o final da década de 1980, Paul Flory pesquisou a respeito da cinética de polimerização, polímeros em solução, viscosidade e determinação de massa molar, dentre outros. Na França em 1991, Pierre-Gilles de Gennes propôs a Teoria da Reptação a partir das suas descobertas e interpretações, do modo como uma macromolécula se movimenta é comparada ao movimento de uma serpente (BOWER, 2002).

Quando as moléculas se tornam muito grandes, contendo um número de átomos unidos superior a uma centena, e podendo atingir valores ilimitados, as propriedades dessas moléculas ganham características próprias, as quais começam a surgir a partir de uma massa molar definida (1000 – 1500 g·mol⁻¹). Essas características influenciam muito mais do que aquelas que resultam da natureza química dos átomos ou dos grupamentos funcionais presentes. As propriedades decorrem de interações envolvendo segmentos intramoleculares (ligações primárias fortes), da mesma macromolécula ou intermoleculares (forças secundárias fracas), de outras macromoléculas e vão se tornando mais evidentes à medida que aumenta a massa molar da macromolécula (MANO & MENDES, 1999).

As ligações intermoleculares podem ser de dois tipos: forças de van der Waals e ligações de hidrogênio. As forças intramoleculares, covalentes e fortes (ligações de hidrogênio) vão determinar com o arranjo das unidades de repetição, a estrutura química e o tipo de cadeia polimérica, incluindo o tipo de configuração. Estas também vão influenciar na

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

rigidez/flexibilidade da cadeia polimérica e, conseqüentemente, do polímero, assim como na sua estabilidade (térmica, química, fotoquímica, etc). As forças intermoleculares fracas vão determinar decisivamente a maioria das propriedades físicas do polímero: temperatura de fusão cristalina, solubilidade, cristalinidade, difusão, permeabilidade a gases e vapores, deformação e escoamento, envolvendo em todos os casos a quebra e formação de ligações intermoleculares (CANEVAROLO, 2010). Dependendo da intensidade dessas interações, a coesão molecular se intensifica, e assim, aumenta a temperatura de fusão do material e a viscosidade das soluções poliméricas (BOWER, 2002).

Considerando um polímero qualquer, pode-se classificá-lo de diversas maneiras, conforme o critério escolhido. As principais classificações se baseiam nos aspectos: origem do polímero; número de monômeros que o compõem; método de preparação do polímero; estrutura química da cadeia polimérica; encadeamento da cadeia polimérica; configuração dos átomos da cadeia polimérica; taticidade da cadeia polimérica; fusibilidade e/ou solubilidade do polímero e comportamento mecânico do polímero.

A resistência mecânica dos polímeros depende do grau de compactação da massa, que por sua vez é função da possibilidade de disposição ordenada das cadeias. As propriedades físicas dos polímeros estão relacionadas à resistência das ligações covalentes, à rigidez dos segmentos na cadeia polimérica e à resistência das forças intermoleculares (GEDDE, 1995). Na maioria dos casos, a estrutura do polímero se apresenta parcialmente amorfa ou semicristalina. No primeiro caso, ocorre uma disposição desordenada das moléculas; no segundo, há uma ordenação parcial tridimensional, isto é, existe ordem de longo alcance (SPERLING, 2006).

3.1.1.1 Polimerização, síntese e propriedades das poliamidas

O petróleo é a principal fonte de obtenção dos materiais de partida utilizados na fabricação dos monômeros de algumas poliamidas. Os monômeros utilizados na fabricação da PA6 e 66, a ϵ -caprolactama, o ácido adípico e a hexametileno diamina são sintetizados, por vários processos, a partir do benzeno, do ciclohexano e do tolueno entre outros. A rota das sínteses que formam estes monômeros é mostrada na Figura 1 (KOHAN, 1995).

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

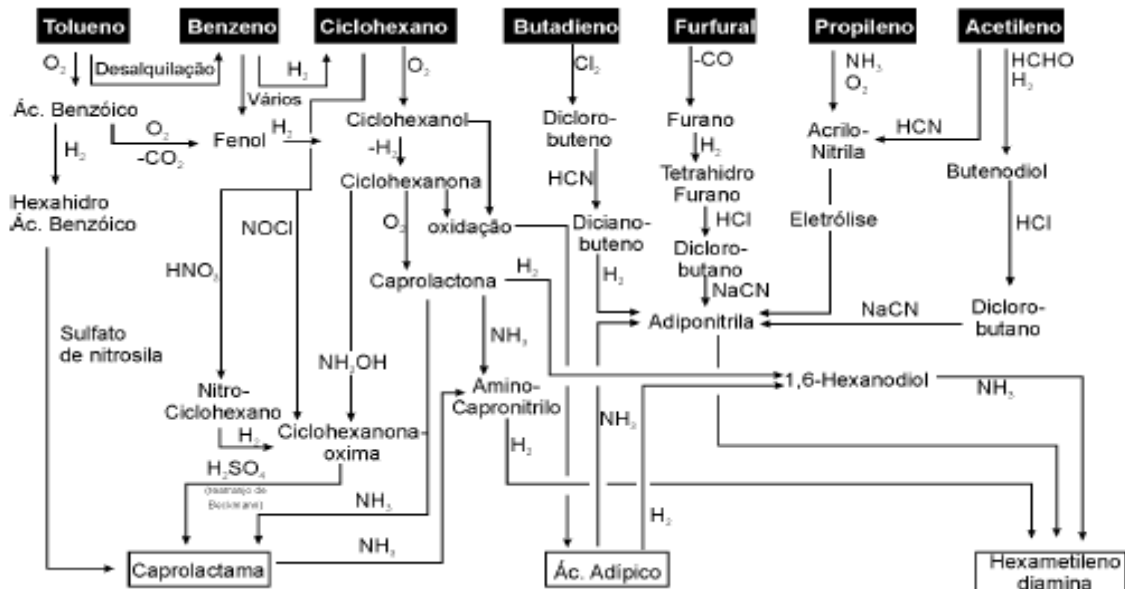


Figura 1 Rota das sínteses dos monômeros da PA6 e PA66 (KOHAN, 1995).

Os principais tipos de reação de polimerização podem envolver reações de adição (poliadições) e/ou de condensação (policondensações). Os polímeros de adição em geral têm a cadeia regularmente constituída por apenas átomos de carbono, ligados covalentemente; por exemplo, polietileno, poliestireno, poli (metacrilato de metila). Os polímeros de condensação apresentam em sua cadeia principal não apenas átomos de carbono, mas também átomos de outros elementos, como oxigênio, nitrogênio, enxofre, fósforo, etc.; por exemplo, poli (tereftalato de etileno) (MANO & MENDES, 1999).

As poliamidas (PA) são precursoras nas aplicações de polímeros na fabricação de materiais de engenharia. Estas possuem estabilidade dimensional, resistência a temperaturas elevadas, boa resistência ao impacto sem sofrer deformação e facilidade de processamento, bem como, excelente resistência química a solventes não ácidos. Existe uma série de poliamidas que podem ser obtidas por meio da polimerização de uma lactama (série *Perlon*) ou ainda pela condensação de uma diamina com um diácido carboxílico (série *Nylon*), no entanto, a palavra náilon já se tornou genérico para todas essas poliamidas (KOHAN, 1995).

A poliamida 66 é obtida a partir da reação apresentada na Figura 2 (EVANGELISTA, 2010).

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

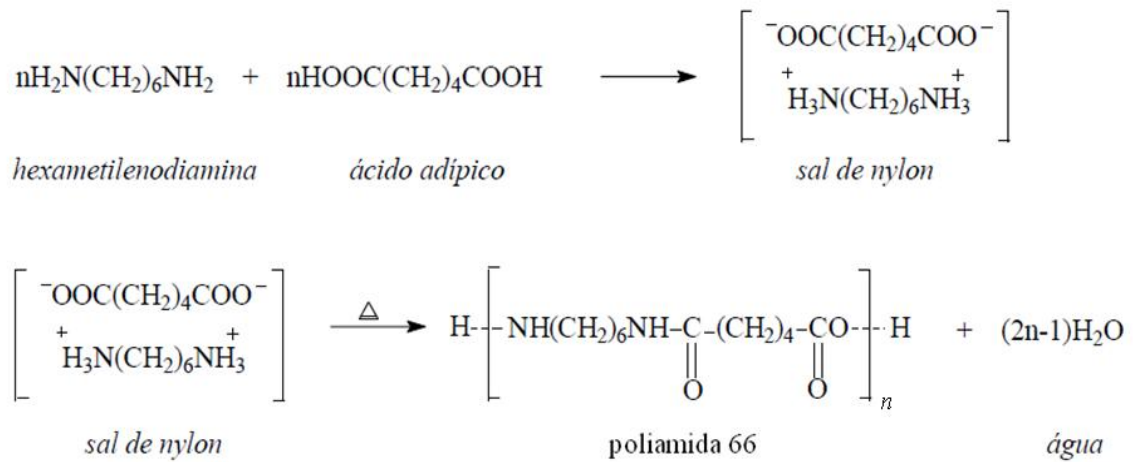


Figura 2 Reação da hexametilenodiamina com ácido adípico para a síntese da poliamida 66 (EVANGELISTA, 2010)

Nas poliamidas, as unidades monoméricas se encontram unidas por ligações amida (Figura 3a) cujos átomos possibilitam a formação de ligações de hidrogênio intra e intermoleculares (Figura 3b) (SPERLING, 2006).

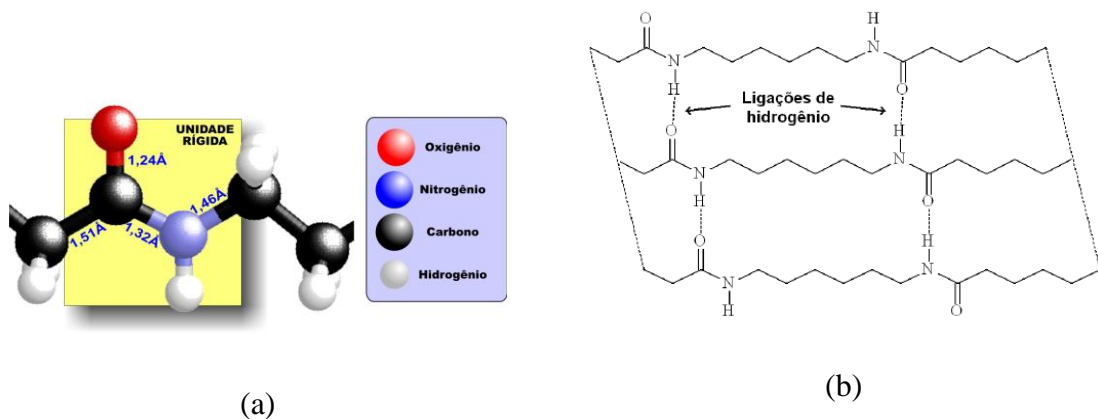


Figura 3 Representação da ligação entre o grupo carbonila e o grupo amina, com os respectivos comprimentos de ligação (em Ângstrons) (a) e estruturas de ligações de hidrogênio existentes em uma poliamida (náilon 6,6) (b) (SPERLING, 2006).

Entre as poliamidas mais utilizadas comercialmente, na área de membranas, estão a PA6 (ϵ -policaprolactama), um homopolímero e a poli(hexametilenoadipamida) (PA66), um copolímero (KOHAN, 1995).

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1.1.2 *Propriedades físicas e químicas das poliamidas alifáticas*

- **Solubilidade**

A solubilização de um polímero é um processo lento que ocorre em dois estágios: a) o intumescimento do material sólido, por meio da difusão do solvente para dentro da massa polimérica, formando um gel inchado e b) a formação da solução verdadeira (CANEVAROLO, 2010).

Para ocorrer solubilização de um soluto em um solvente, a variação de energia livre (ΔG) deve ser negativa em $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ (sendo ΔH = variação de entalpia, T = temperatura e ΔS = variação de entropia). Quando pequenas moléculas são misturadas ao solvente ocorre um elevado aumento na entropia, favorecendo a miscibilidade, contudo quando moléculas de massa molar elevada são misturadas o valor de $T\Delta S$ raramente excede o valor de ΔH . Assim sendo, se a variação de entalpia e de entropia são ambas positivas, como ocorre na dissolução de um polímero, então para que haja dissolução é necessário que ΔH seja o menor possível. A relação entre o parâmetro de solubilidade (δ = medida de força de coesão ou da intensidade das forças atrativas entre suas moléculas) e ΔH , para mistura de dois componentes, é dada pela Equação 1, de Hildebrand (HANSEN, 2000).

$$\Delta H = V(\delta_P - \delta_S)^2 \varphi_P \varphi_S \quad \text{Equação 1}$$

Sendo: V é o volume molar, δ é o parâmetro de solubilidade, φ é a fração volumétrica, P e S indicam o polímero e o solvente, respectivamente.

A teoria de Flory-Huggins é mais abrangente que a teoria de Hildebrand, pois leva em consideração a massa molar além de outros parâmetros, sendo que a miscibilidade de polímeros de alta massa molar só é possível quando o processo de mistura é exotérmico (DANNER & HIGH, 1993).

Os polímeros termoplásticos altamente cristalinos apresentam solubilidade somente em temperaturas próximas a sua temperatura de fusão. As PA6 e PA66 são termoplásticos semicristalinos que apresentam alta solubilidade em ácido fórmico e ácido clorídrico, mesmo à temperatura ambiente ($\sim 20^\circ\text{C}$), apesar do alto grau de cristalinidade (MARK, 1999).

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

- **Formas cristalográficas da PA66**

A PA66 apresenta-se no estado sólido parcialmente cristalizado, com as duas fases (cristalina e amorfa) com cristalinidade volumétrica (C%) média entre 30-45% (LIN *et al.*, 2005). A cadeia da PA66 é linear, sem nenhum grupo lateral, e consegue empacotar para formar a fase cristalina na conformação (zigue-zague planar) ordenada mais simples. As cadeias relacionadas à fase amorfa apresentam conformação aleatória ou em novelo (a mesma conformação apresentada pelas cadeias de PA66 no estado fundido ou em solução), isso depende da reptação. Assim, as cadeias da PA66 no estado sólido têm duas conformações: zigue-zague planar e em novelo (CANEVAROLO, 2010). A PA66 pode se apresentar em pelo menos três formas cristalográficas distintas. Na temperatura ambiente ela é estável na forma α ($\alpha 1$ e $\alpha 2$), que resulta nos picos de difração de raios X (DRX) em 20° e 24° respectivamente, (Figura 4a), todas triclinicas, sendo o primeiro relacionado com a distância das ligações de hidrogênio da PA66 e o segundo com a separação dos planos formados pelas cadeias. A Figura 4 (b e c) mostra a célula unitária da PA66 na forma α (BITTENCOURT, 2008).

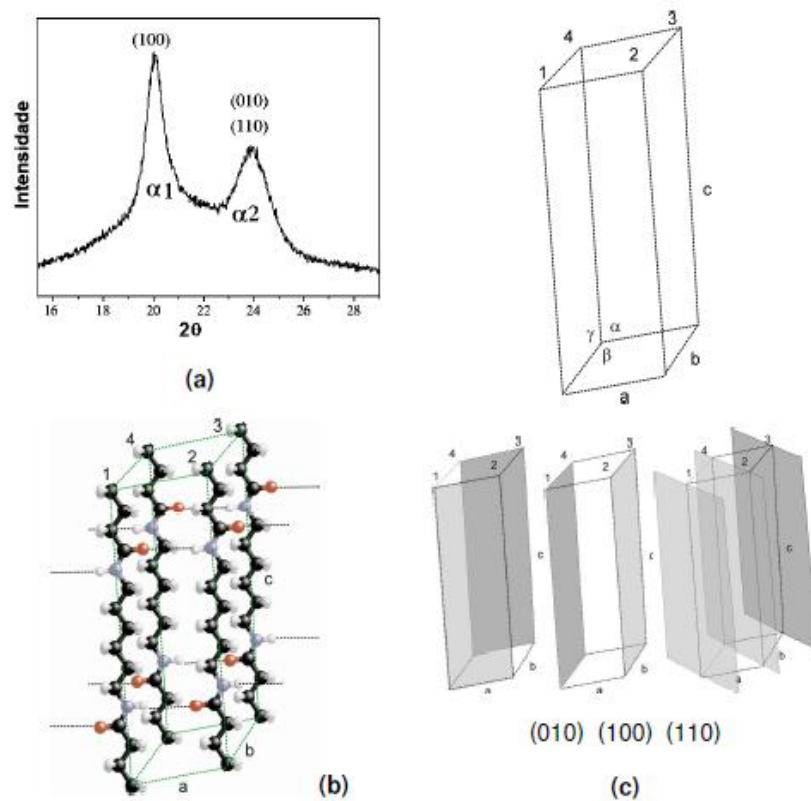


Figura 4 Curva de DRX padrão da PA66 com picos característicos (a); projeção da célula unitária da PA66 (forma α) (b) e forma geométrica da estrutura triclinica e seus planos cristalográficos (c). (BITTENCOURT, 2008)

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A Tabela 1 mostra os parâmetros de rede das formas estruturais α e γ para a PA66 (SPERLING, 2006). De acordo com Sengupta *et al.* (2005), a PA66 não apresenta quaisquer cristais de fase β à temperatura ambiente.

Tabela 1 Parâmetros de rede das formas estruturais α e γ da PA66 (SPERLING, 2006)

Forma α	$\alpha 1$	$\alpha 2$	Forma γ	
$a = 4,9 \text{ \AA}$	$\alpha = 48,5^\circ$	$\alpha = 52,0^\circ$	$a = 4,9 \text{ \AA}$	$\alpha = 90^\circ$
$b = 5,4 \text{ \AA}$	$\beta = 77^\circ$	$\beta = 80,0^\circ$	$b = 8,0 \text{ \AA}$	$\beta = 77^\circ$
$c = 17,2 \text{ \AA}$	$\gamma = 63,5^\circ$	$\gamma = 63,0^\circ$	$c = 17,2 \text{ \AA}$	$\gamma = 67^\circ$

- **Propriedades térmicas da PA66 e Pré-cristalização**

As poliamidas, quando são resfriadas rapidamente a partir de seu estado fundido (processo denominado *quenching*), formam praticamente uma fase amorfa. Ao se aquecer o filme tratado desta forma se observa um evento de pré-cristalização ($\sim 250^\circ\text{C}$), precedente a sua fusão, fenômeno que pode ser observado na curva de calorimetria diferencial de varredura (DSC) como um pico exotérmico quase superposto ao endotérmico da fusão, como apresentado na Figura 5 (LIU *et al.*, 2004).

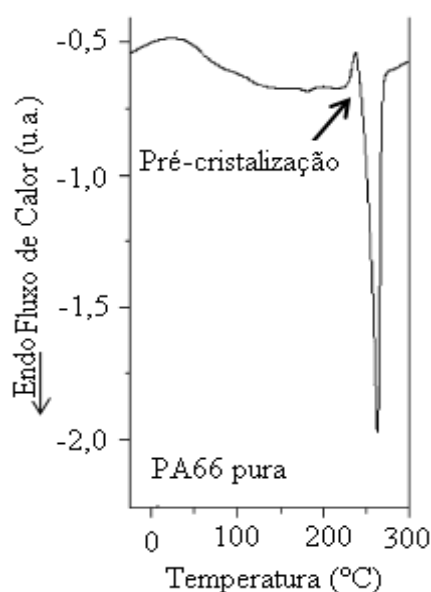


Figura 5 Curva de DSC da PA66 pura, apresentando o evento de pré-cristalização precedendo a fusão. Adaptado de Liu *et al.*(2004).

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Na Figura 6 é observado o termograma DSC típico de uma amostra de PA66. A grande regularidade na estrutura cristalina da PA66 resulta num maior ponto de fusão quando comparado a outras poliamidas alifáticas, sendo esta de aproximadamente 265°C, possuindo uma entalpia de fusão, quando totalmente cristalino, de 196 J·g⁻¹; sua temperatura de transição vítrea (Tg) aparece próxima de 50°C (ELZEIN *et al.*, 2002).

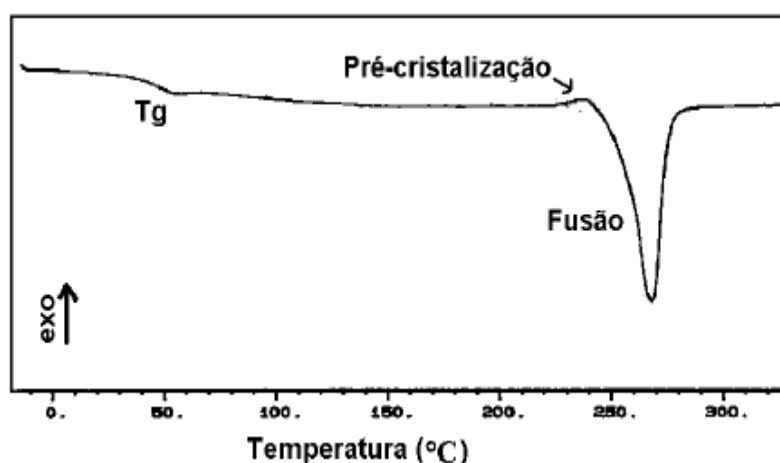


Figura 6 Curva de DSC de uma amostra de PA66 (ELZEIN *et al.*, 2002).

Na Figura 7 a análise termogravimétrica (TGA) típica da PA66 em atmosfera de N₂ com taxa de aquecimento de 20°C·min⁻¹, onde é observada uma leve e gradual perda de massa à temperatura ambiente até cerca de 300°C, a etapa principal de decomposição por pirólise ocorre entre 380 e 500 °C; a massa residual observada nesta análise é de 1,53% da massa inicial. Quando a amostra é submetida em atmosfera de ar sintético, ocorre oxidação completa da mesma fazendo com que não haja mais massa residual da amostra (GROVES, LEVER & HAWKINS, 2002).

Os produtos de degradação térmica da PA66 em atmosfera de nitrogênio são liberados em duas etapas, ou seja, em duas regiões de temperaturas diferentes, este fenômeno não pode ser observado na Figura 7. Na primeira etapa da degradação, até aproximadamente 300°C, os produtos eliminados são água, gás carbônico, amônia, monômeros cíclicos, ciclopentanona, ciclopentilciclopentanona, hexilamina, hexametilenoimina e hexametileno diamina (monômero); na segunda etapa (acima de 300°C) os produtos liberados são principalmente, água, gás carbônico, amônia e ciclopentanona (PUGLISI *et al.*, 2002).

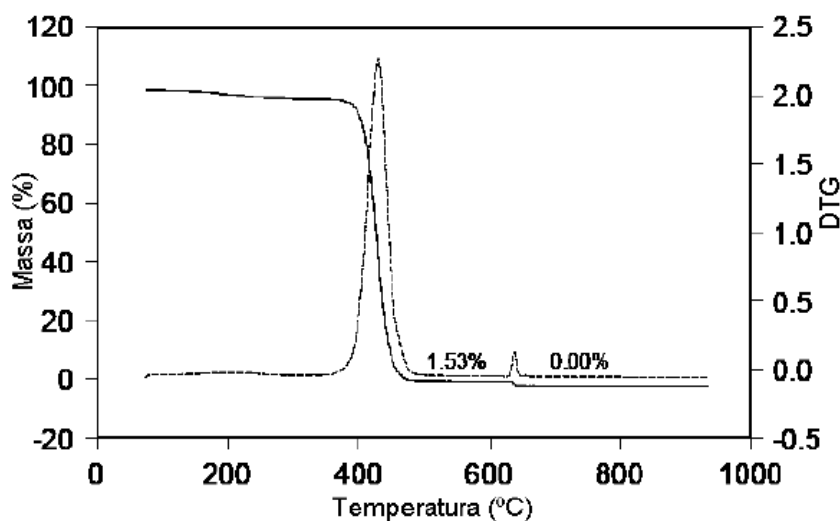


Figura 7 Curvas (TGA) da PA66 em N₂, após 620°C em ar sintético (GROVES, LEVER & HAWKINS, 2002).

3.1.2 Viscosidade de polímeros

Baseia-se na propriedade característica dos polímeros de produzirem soluções fluidas (viscosas), mesmo a grandes diluições. Esse fato depende do maior ou menor espaço ocupado pelas macromoléculas, decorrentes das interações polímero/solvente e temperatura. A conformação resultante causa maior ou menor resistência ao escoamento laminar. Pode ser medida a diferença de tempo entre o escoamento de volumes iguais de uma solução de polímero e de seu solvente, à temperatura constante, por meio de um capilar (GEDDE, 1995). De acordo com a ISO 307:2007(E), a determinação da viscosidade de uma solução de poliamida, deve ser realizada em um viscosímetro de Ubbelohde. O número do viscosímetro e o solvente utilizado dependem do número de átomos de carbono presentes no polímero.

A forma, a massa e o tamanho das ramificações presentes na cadeia macromolecular têm papel importante, assim como as ligações de hidrogênio, interações dipolo-dipolo e forças de van der Waals, que atuam nessas moléculas no estado sólido e em solução, criando maior resistência do que moléculas de cadeia curta. As propriedades viscosimétricas de polímeros permitem conhecer inúmeros parâmetros macromoleculares como: massa molar, raio viscosimétrico, parâmetro de interação polímero/solvente e entre outros (BIANCHI *et al.*, 2012). Tais propriedades são importantes não só do ponto de vista macromolecular, mas também para otimização e controle de qualidade de síntese e processamento de polímeros. Da mesma maneira, a evaporação do solvente dessas soluções viscosas resulta na formação de

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

filmes, enquanto que soluções de substâncias sólidas de baixa massa molar geram cristais ou pós. Esse é um dos meios mais simples e imediatos para o reconhecimento das macromoléculas, ou seja, sua capacidade de formação de películas ou filmes (sólidos) (MANO & MENDES, 1999).

Há uma série de termos empregados em viscosimetria de polímeros. De acordo com o Quadro 1 os mais utilizados são:

Quadro 1 Termos empregados em viscosimetria

Viscosidade relativa (η_{rel})	$\eta_{rel} = \frac{\eta}{\eta_0} = \frac{t}{t_0}$
Viscosidade específica (η_{esp})	$\eta_{esp} = \eta_{rel} - 1 = \frac{t - t_0}{t_0}$
Viscosidade específica reduzida ($\eta_{esp\ red.}$)	$\eta_{esp\ red.} = \frac{\eta_{esp}}{c}$
Viscosidade inerente (η_{iner})	$\eta_{iner} = \frac{\ln \eta_{rel}}{c}$
Viscosidade intrínseca $[\eta]$	$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} (\eta_{iner}) = \lim_{c \rightarrow 0} (\eta_{esp\ red.})$

Fonte: (LUCAS *et al.*, 2001)

Sendo:

t = tempo de escoamento da solução no viscosímetro (segundos)

t₀ = tempo de escoamento do solvente puro no viscosímetro (segundos)

c = concentração em gramas de polímero em 1dL de solvente.

Dessas expressões, a mais utilizada é a viscosidade intrínseca $[\eta]$. A qual é determinada utilizando-se método gráfico a partir de dados experimentais. Para tanto, se emprega a clássica equação de Mark-Kuhn-Houwink-Sakurada (Equação 2) (GEDDE, 1995; MANO & MENDES, 1999; LUCAS *et al.*, 2001):

$$[\eta] = K \cdot (M_v)^\alpha$$

Equação 2

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Sendo:

$[\eta]$ = Viscosidade intrínseca

α , K = constantes empíricas (depende da temperatura e da interação entre o polímero e o solvente)

M_v = massa molar viscosimétrica média

3.2 Polímeros em solução

A dissolução de polímeros em solventes é uma área de interesse da ciência e tecnologia de polímeros devido as suas muitas aplicações: na indústria automotiva; em filmes e membranas; na reciclagem de embalagens; farmacêutica; entre outras. A solubilidade de um dado polímero em um solvente é em grande parte determinada pela sua estrutura e composição química. Polímeros se dissolvem em solventes cujos parâmetros de solubilidade são similares aos seus. Este princípio ficou conhecido como “semelhante dissolve semelhante”, e, como regra geral, similaridade estrutural favorece a solubilidade (MILLER-CHOU & KOENIG, 2003), como mostra a Figura 8 (CANEVAROLO, 2010).

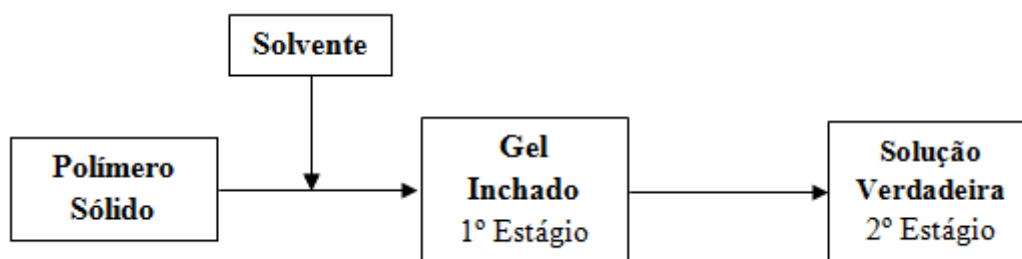


Figura 8 Processo de solubilização de um polímero mostrando dois estágios (CANEVAROLO, 2010).

3.2.1 Solvente/Não-solvente

Diz-se que uma dada substância líquida tem poder solvente quando as suas moléculas têm a capacidade de superar as forças de coesão que unem as moléculas que constituem o soluto (forças de van der Waals, que são forças de natureza eletrostática) (REICHARDT, 2003).

Em processos de preparação de membranas poliméricas, por exemplo, obtidas pela técnica de inversão de fases, uma das principais variáveis no processo de precipitação/imersão é a escolha do sistema solvente/não-solvente. A fim de preparar uma membrana polimérica

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

por inversão de fases o polímero deve ser solúvel no solvente utilizado. Embora um ou mais solventes possam ser adequados para o polímero escolhido, o solvente e o não-solvente devem ser miscíveis (MULDER, 2003).

A morfologia da membrana é influenciada pela escolha do sistema solvente/não-solvente. Quando existe grande afinidade entre o sistema solvente/não-solvente membranas porosas são obtidas, enquanto que membranas com camada densa e não porosa são obtidas em caso de baixa afinidade entre o sistema solvente/não-solvente.

A água é frequentemente usada como um não-solvente em processos de inversão de fases, embora, outros não-solventes possam ser usados. Entretanto, dados de miscibilidade entre solvente e não-solvente não estão disponíveis para todos os tipos de misturas líquidas, podendo entretanto, ser medidos ou derivados a partir da Teoria de Contribuição de Grupos (MULDER, 2003). Se água for trocada por outro não solvente, como por exemplo, álcool, membranas com estrutura e propriedades diferentes serão obtidas (THÜRMER *et al.*, 2012). Portanto, a escolha do sistema solvente/não-solvente é crucial à formação de membranas porosas, independente da escolha do polímero (MULDER, 2003).

3.2.1.1 Ácido Clorídrico (HCl)

O ácido clorídrico é uma solução de cloreto de hidrogênio, um composto químico de fórmula HCl (esta fórmula é usada normalmente para referir-se, embora erroneamente, ao ácido clorídrico), em água.

Devido à alta polaridade, o HCl é muito solúvel em água (72 g/100 mL a 20°C) e em outros solventes polares. É um ácido monoprotico, o que significa que ele pode dissociar-se (ionizar-se) somente uma vez resultando em um íon H⁺ (um único próton). No ácido clorídrico (solução aquosa), o íon H⁺ une-se a uma molécula de água para formar um íon hidrônio (H₃O⁺), de acordo com a Figura 9 (LIDE, 1995):

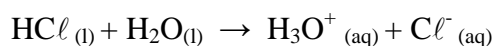


Figura 9 Equação química entre o ácido clorídrico e a água.

O cloreto de hidrogênio é um ácido muito mais forte do que a água e o equilíbrio está deslocado para a direita em decorrência de uma constante de dissociação ácida, $K_a = 1 \times 10^7$ (MOISEEV, 1987; LIDE, 1995), a qual indica o nível de dissociação em água. O

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

HCl é produzido em soluções de até 38% (grau concentrado). Maiores concentrações até 40% são quimicamente possíveis, mas a taxa de evaporação é tão alta que a estocagem e manuseio necessitam precauções extras, tais como pressão alta e baixa temperatura. O ácido clorídrico como uma mistura binária (de dois componentes) de HCl e H₂O, tem um ponto de ebulição constante de 45°C a 38% de HCl (THE INDEX MERCK, 1989), e pressão de vapor de 277 mmHg (PERRY & GREEN, 1997). Dos sete ácidos minerais fortes comuns na química, o ácido clorídrico é o menos provável de submeter-se a uma reação de oxidação-redução (SKOOG *et al.*, 2004).

3.2.1.2 Ácido Fórmico (FA)

O ácido metanóico (IUPAC) ou ácido fórmico (HCOOH) é um líquido incolor de cheiro irritante e solúvel em água em qualquer proporção. Em solução aquosa libera um próton (H⁺) por molécula. Como ácido monoprotico, tem uma constante de dissociação ácida, $K_a = 1,77 \times 10^{-4}$ (LIDE, 1995). Na forma mais concentrada (98-100%), apresenta ponto de ebulição de 100,7°C (THE INDEX MERCK, 1989), e pressão de vapor de 42 mmHg, segundo CRC Handbook of Chemistry and Physics (1962). O ácido fórmico é muito utilizado na indústria de tingimento para a fixação das cores dos corantes em tecidos (como mordente); no curtimento de couro; na coagulação de látex; na produção de borracha; desinfetante em medicina; entre outras utilidades. Por ter em sua estrutura uma parte semelhante aos aldeídos, ele apresenta uma reatividade especial, pois atua como redutor na presença de permanganato de potássio (KMnO₄) e dicromato de potássio (K₂Cr₂O₇), e pode ser decomposto por aquecimento e ao ser tratado por PCl₅ como mostra a Figura 10 (SOLOMONS & FRYHLE, 2009).

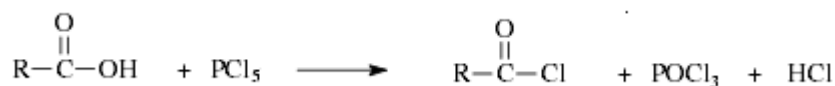


Figura 10 Reação de decomposição do ácido fórmico (FA) por aquecimento ao ser tratado com PCl₅.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.2.1.3 *Não-solvente – Água (H₂O)*

A estrutura da molécula da água na forma líquida é extremamente crítica na dissolução de todos os tipos de espécies moleculares. A água também afeta o comportamento intra- e intermolecular de moléculas dissolvidas (ATKINS & JONES, 2012).

Em processos de preparação de membranas poliméricas, embora a água não seja a única substância que possa ser utilizada como não-solvente (isopropanol, butanol ou uma mistura de solventes, também podem ser utilizados), é geralmente, a substância mais usada. Quando a água é usada como não-solvente, o banho é considerado agressivo, pois o processo de precipitação do polímero ocorre instantaneamente e, quando uma mistura do solvente para o polímero e não-solvente é utilizada, o banho é considerado suave e a precipitação ocorre lentamente, influenciando na morfologia e propriedades das membranas obtidas (MULDER, 2003; THÜRMER *et al.*, 2012).

3.2.2 *Soluções poliméricas verdadeiras*

3.2.2.1 *Propriedades específicas de soluções verdadeiras*

De acordo com Tager (1978), uma solução verdadeira de polímero é um sistema de multicomponentes que apresenta as seguintes características: (a) afinidade entre os componentes; (b) formação espontânea; (c) concentração constante no tempo; (d) homogeneidade, ou seja, a presença de apenas uma fase e (e) estabilidade termodinâmica.

Para Lucas *et al.* (2001), os componentes da solução podem dissolver-se em qualquer proporção (miscibilidade completa) ou em proporções definidas (miscibilidade parcial). Se as condições externas (pressão e temperatura) não variam, a concentração de uma solução verdadeira permanece constante no tempo. Uma solução verdadeira é um sistema constituído por uma única fase. A fase da solução pode ser separada de outras fases (precipitado, vapor ou solução) por uma interface, mas dentro da solução em si não há interface, ou seja, o sistema é homogêneo.

A característica mais importante de uma solução verdadeira é a sua estabilidade termodinâmica ou estado de equilíbrio. Um sistema é chamado termodinamicamente estável se a sua formação for acompanhada por uma diminuição na energia livre de Helmholtz (a volume e temperatura constantes) ou por uma diminuição na energia livre de Gibbs – ΔG

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

(a pressão e temperatura constantes). A energia livre de Gibbs diminui para um valor de equilíbrio definido, que não altera subsequentemente com o tempo (TAGER, 1978; LUCAS *et al.*, 2001).

3.2.2.2 Dissolução e inchamento de polímeros

De acordo com Schuld & Wolf (1999), um polímero não se dissolve em todos os líquidos. Em alguns casos, o polímero e o líquido de baixa massa molar (solvente) possuem afinidade mútua, enquanto em outros não ocorre nenhuma afinidade. No primeiro caso, a formação de uma solução verdadeira pode ser esperada, mas no último caso, apenas uma solução coloidal. As soluções de polímeros formadas espontaneamente, têm todas as características de soluções verdadeiras, incluindo reversibilidade, equilíbrio, inchamento antes da dissolução, alta viscosidade e lenta difusão. Todas estas características são decorrentes da grande diferença no tamanho entre as moléculas dos componentes misturados (SPERLING, 2006).

Segundo Canevarolo (2010), antes da dissolução o polímero incha (*swelling*), isto é, absorve o líquido de baixa massa molar, aumentando em massa e volume. O inchamento envolve mudanças na estrutura do polímero, que aumenta consideravelmente o volume das amostras. O inchamento pode ser limitado (é a interação do polímero com o líquido de baixa massa molar onde as cadeias do polímero não se separam completamente umas das outras) ou ilimitado (onde a dissolução ocorre espontaneamente). A característica específica da dissolução de um polímero é quando as moléculas dos componentes da mistura diferem em tamanho e apresentam mobilidades diferentes.

Para Tager (1978), o grau de inchamento pode ser determinado por métodos gravimétricos ou volumétricos, mas só pode ser determinado para polímeros com inchamento limitado, pois polímeros com inchamento ilimitado dissolvem-se antes de inchar, diminuindo a massa da amostra. Por vezes, um fenômeno chamado inchamento negativo é observado em polímeros, envolvendo a diminuição ao invés do aumento da massa da amostra com o tempo.

Polímeros podem absorver as substâncias de baixa massa molar, não só a partir do líquido, mas também a partir da fase gasosa, pois se os polímeros incham em um líquido, incharão também em seus vapores (LUCAS *et al.*, 2001).

3.2.3 Termodinâmica de soluções poliméricas e afinidade termodinâmica de um solvente com um polímero

3.2.3.1 Modelos de abordagens para a termodinâmica de soluções poliméricas

Todos os modelos desenvolvidos para prever e correlacionar as propriedades de soluções de polímero podem ser classificados em duas categorias: modelo de rede (*lattice*) ou modelo de van der Waals. Estas duas abordagens podem ser usadas para derivar modelos de coeficiente de atividade ou equações de estado (FLORY, 1953).

Em ambos os modelos, de rede e de van der Waals, o comportamento das moléculas é descrito como a soma de duas contribuições. A primeira contribuição assume que não existe energia de interação entre as moléculas, apenas o tamanho e forma das moléculas precisam ser considerados. Esta contribuição predominaria em altas temperaturas, onde a energia cinética das moléculas seria maior em comparação a quaisquer energias de interação entre as moléculas. A contribuição da livre interação é geralmente chamada de combinatorial ou atérmica. No caso o modelo de van der Waals, é frequentemente referido como modelo do “volume livre” (DANNER, & HIGH, 1993).

No modelo de rede é considerado que cada molécula (ou segmento de uma molécula, no caso dos polímeros) ocupa uma célula na rede. O arranjo das moléculas ou segmentos é considerado dependente apenas da composição, do tamanho e da forma das moléculas. Neste caso, a contribuição combinatorial (atérmica) é calculada a partir do número de arranjos estatisticamente possíveis na rede. Esta contribuição é também conhecida como o termo entrópico (SPERLING, 2006).

No modelo de van der Waals o termo "volume livre" é traduzido como o volume que as moléculas ocupam menos o volume total do sistema, e as atrações intermoleculares do sistema não são levadas em conta, assim, o termo “volume livre” é a contribuição combinatorial (atérmica) (DANNER, & HIGH, 1993).

A segunda contribuição tanto no modelo de rede quanto no modelo de van der Waals é proveniente das atrações intermoleculares. Essa contribuição é chamada de energia de atração, energia residual ou energia potencial. É também conhecida como a contribuição entálpica, pois as diferenças de energias de interação são diretamente responsáveis pelo calor da mistura. Essa contribuição é calculada pelo produto de uma energia característica de

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

interação por contato e o número de contatos do sistema. O modelo de van der Waals usa uma expressão semelhante para a energia de interação (STEIN, & POWERS, 2006).

Em alguns dos modelos mais sofisticados, o conceito de composição é usado para melhorar os resultados. Uma vez que a contribuição combinatorial é calculada sem levar em conta as interações entre as moléculas, o que leva a um arranjo aleatório das mesmas. Na realidade, o arranjo das moléculas em um componente puro ou em uma mistura, é afetado pelas interações. O conceito de composição é usado para corrigir a não aleatoriedade que resulta dessas interações (SPERLING, 2006).

I) Modelo de rede (*lattice*) – Modelo de Flory-Huggins

Flory (1942, 1944 e 1953) e Huggins (1942a, 1942b e 1958) desenvolveram independentemente teorias sobre soluções de polímeros que tem sido a base para a maioria das teorias posteriormente desenvolvidas nos últimos 50 anos. Neste trabalho, o sistema solvente/polímero foi proposto como uma estrutura reticulada (rede) (Figura 11) (GEDDE, 1995).

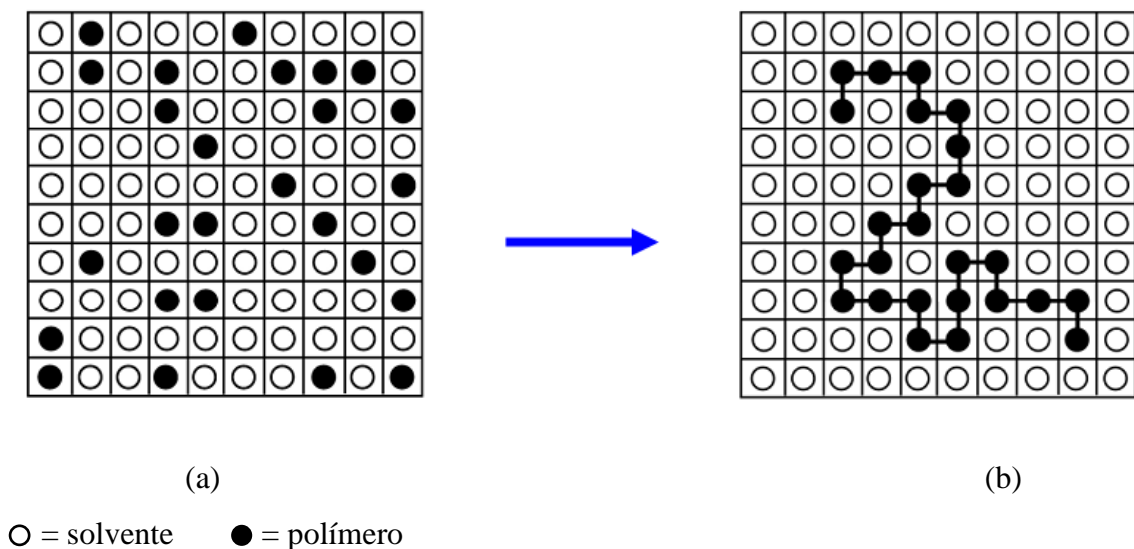


Figura 11 Modelo de rede para uma solução ideal/regular (a) e modelo de rede para uma solução polimérica (b) (GEDDE, 1995).

A contribuição combinatorial como função termodinâmica da mistura, foi calculada a partir do número de maneiras como as moléculas do solvente e polímero se encontravam dispostas na estrutura reticulada. Esta contribuição combinatorial corresponde a entropia da mistura. Flory-Huggins trataram implicitamente as contribuições combinatoriais partindo do

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

pressuposto da que o volume e a entalpia de mistura são zero. O número de maneiras como essas moléculas podem estar dispostas leva à conhecida equação de Flory-Huggins (Equação 3) para a entropia da mistura em uma solução de polímero (DANNER, & HIGH, 1993).

$$\frac{\Delta S}{K} = -n_1 \ln \varphi_1 - n_2 \ln \varphi_2 \quad \text{Equação 3}$$

Sendo: n_1 e n_2 = número de moléculas do solvente e do polímero, respectivamente, e as frações de volume φ_1 e φ_2 são definidas pela Equação 4 e Equação 5.

$$\varphi_1 = \frac{n_1 V_1}{n_1 V_1 + n_2 V_2} \quad \text{Equação 4}$$

$$\varphi_2 = \frac{n_2 V_2}{n_1 V_1 + n_2 V_2} \quad \text{Equação 5}$$

Sendo: V_1 e V_2 = volumes molares do solvente e do polímero.

A atividade do solvente, a_1 , é fornecido pela Equação 6, na qual r é o número de segmentos da cadeia de polímero.

$$\ln(a_1) = \ln(1 - \varphi_2) + \left[1 - \frac{1}{r}\right] \varphi_2 \quad \text{Equação 6}$$

O termo residual sugerido por Flory é obtido pela Equação 7.

$$\ln a_1^{\text{res}} = \chi \varphi_2^2 \quad \text{Equação 7}$$

Sendo: χ conhecido como o parâmetro de interação ou o parâmetro de Flory. O valor crítico de χ para a miscibilidade de um polímero em um solvente, é em torno de 0,5. Para valores de $\chi > 0,5$, o polímero não solubilizará no solvente, e para valores de $\chi < 0,5$ o polímero será solúvel no solvente (DANNER, & HIGH, 1993).

O parâmetro de Flory-Huggins χ tem sido uma das grandezas amplamente utilizadas, caracterizando uma variedade de interações solvente/polímero e polímero/polímero. É um número sem unidade. Por vezes, o parâmetro de Flory-Huggins é escrito χ_{12} , onde 1 é o solvente e 2 é o polímero, e às vezes, simplesmente χ ou χ_1 . Enquanto a

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

teoria original propôs que χ fosse independente da concentração, muitos sistemas de solvente/polímero exibem aumento de χ com o aumento da concentração de polímero (SPERLING, 2006). O termo combinatorial de Flory-Huggins com o parâmetro Flory χ residual tem sido a “pedra fundamental” na termodinâmica de soluções de polímero. Estabeleceu que a maior contribuição para a energia de Gibbs em excesso e, por conseguinte, para atividade de soluções de polímero, é ao contrário da entrópica, efeitos entálpicos que dominam sistemas moleculares. No entanto, como apontado por K. H. Meyer (apud TAGER, 1978 e apud GUNDERT & WOLF, 1989), existem deficiências com o modelo de Flory-Huggins. A mais séria delas é que o modelo de rede impede alterações de volume quando as moléculas de polímero são misturadas com as moléculas de solvente. Uma vez que o volume total que pode ser ocupado no retículo é uma quantidade fixa e espaços vazios não são permitidos, assim, o modelo seria estritamente aplicável a líquidos que não apresentam variação de volume na mistura. Danner & High (1993), apontam que as diferenças de tamanho molecular entre solvente e polímero atuam sobre a entropia da mistura.

II) Modificações do modelo de Flory-Huggins

As principais simplificações envolvidas na Equação 6, são de que ela não leva em conta a probabilidade de cadeias que se sobrepõem e as alterações de volume em uma mistura de polímero e solvente (DANNER, & HIGH, 1993).

O parâmetro de interação (χ) foi introduzido por Flory e Huggins na Equação 8 para determinar a atividade do solvente, estendendo assim, para processos não-atérmicos a teoria deles de processos atérmicos de mistura (Equação 3) (WOHLFARTH, 2001).

$$\ln a_1 = \frac{\Delta\mu_1}{RT} = \ln(1 - \varphi_2) + \varphi_2 + \chi_1 \varphi_2^2 \quad \text{Equação 8}$$

A atividade do solvente (a_1) pode ser determinada experimentalmente, pela razão entre a pressão de vapor do solvente na solução (P_1) e a pressão de vapor do solvente puro (P_1^0), de acordo com a Equação 9 (FLORENCE, 2003).

$$a_1 = \frac{p_1}{p_1^0} \quad \text{Equação 9}$$

As vantagens da utilização do modelo de Flory-Huggins são a sua simplicidade, a sua ampla aceitação e familiaridade, e que só o conhecimento dos volumes molares dos componentes é necessário, pois segundo Danner & High (1993), estes problemas foram eliminados por adição de parâmetros empíricos, embora isso dilui a base teórica do modelo, os resultados justificam esta abordagem prática.

3.2.3.2 Termodinâmica

Do ponto de vista termodinâmico, a condição para a miscibilidade, é dado pela Equação 10, a temperatura e pressão constantes (RUBINSTEIN & COLBY, 2003).

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_m \quad \text{Equação 10}$$

Sendo: ΔG_m = energia livre de Gibbs da mistura, ΔH_m = entalpia da mistura e ΔS_m = entropia da mistura.

$$\Delta H_m = RT(n_1 + rn_2)\chi\phi_1\phi_2 \quad \Delta S_m = -RT[n_1 \ln\phi_1 + n_2 \ln\phi_2]$$

$$\Delta G_m = RT\left\{ \underbrace{(n_1 + rn_2)\chi\phi_1\phi_2}_{\text{Interações}} - \underbrace{[n_1 \ln\phi_1 + n_2 \ln\phi_2]}_{\text{Mistura}} \right\}$$

Sendo: n_1 e n_2 = número de moléculas do solvente e do polímero, respectivamente; ϕ_1 e ϕ_2 = frações volumétricas do solvente e do polímero; R = constante dos gases; T = temperatura absoluta (K); r = número de segmentos da cadeia do polímero e χ = parâmetro de interação ou o parâmetro de Flory-Huggins.

O parâmetro de interação χ leva em conta as energias de interações (w), tais como solvente/polímero (w_{12}), solvente/solvente (w_{11}) e polímero/polímero (w_{22}), demonstradas na Equação 11 e Equação 12 (GEDDE, 1995).

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

$$\chi = \frac{w}{RT} \quad \text{Equação 11}$$

$$w = N_A Z \left[w_{12} - \frac{w_{11} + w_{22}}{2} \right] \quad \text{Equação 12}$$

Sendo: N_A = número de Avogadro e Z = número de coordenação (vizinhos) por molécula de solvente e por segmentos do polímero. A Figura 12, mostra como ocorre às interações entre as moléculas (GEDDE, 1995).

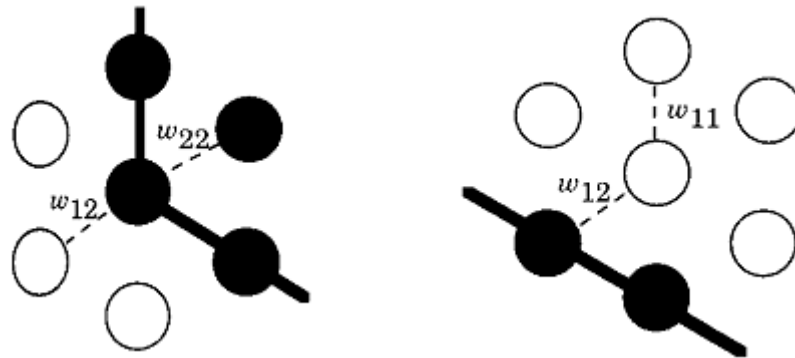


Figura 12 Esquema ilustrativo das interações que ocorrem entre as moléculas do solvente e do polímero. ○ = solvente e ● = polímero (GEDDE, 1995).

A entalpia é o termo que mais contribui para a energia livre de Gibbs (ΔG_m), conforme a Equação 13,

$$\Delta H_m = (n_1 + rn_2) \underbrace{w\phi_1\phi_2}_{>\text{Contribuição}} \quad \text{Equação 13}$$

pois, o termo $w\phi_1\phi_2$, leva em conta as forças de interações entre as moléculas, bem como a diferença de volume entre as moléculas do solvente e polímero. Quando apenas forças dispersivas ou de van der Waals estão presentes, as contribuições entrópicas são consideradas negligenciáveis, a entalpia da mistura é sempre positiva ou zero, o que leva a contribuições desfavoráveis para ΔG_m da mistura. A presença de interações específicas entre o solvente/polímero, tais como ligações de hidrogênio, dipolo-dipolo ou interações ácido-base,

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

conduzem a uma ΔH_m negativa, porém, a uma contribuição favorável para ΔG_m . Quando as interações solvente/polímero (w_{12}), são mais fortes que as interações w_{11} e w_{22} o processo é exotérmico, e, quando as interações w_{11} e w_{22} são mais fortes que as interações w_{12} o processo é endotérmico (RUBINSTEIN & COLBY, 2003).

O processo de dissolução é determinado por uma combinação de fatores entálpicos e entrópicos. A descrição da dissolução pode ser baseada na equação de Flory-Huggins. Flory (1942, 1944 e 1953) e Huggins (1942a, 1942b e 1958) calcularam a entropia da mistura de moléculas de cadeia longa, supondo que cada segmento da molécula do polímero (r) ocupa um espaço na rede, enquanto que moléculas de solvente ocupam um único espaço. A teoria implica que a entropia da mistura é combinatorial, ou seja, é estipulado pela permutação de moléculas em solução, em que as moléculas dos componentes diferem muito em tamanho. A expressão para a energia livre de Gibbs da mistura (ΔG_m) é dada pela Equação 14 (WOHLFARTH, 2001).

$$\frac{\Delta G_m}{RT} = x_1 \ln \phi_1 + x_2 \ln \phi_2 + \chi \phi_1 \phi_2 \left[x_1 + x_2 \frac{V_2}{V_1} \right] \quad \text{Equação 14}$$

Sendo: x_1 e x_2 = frações molares dos componentes, solvente e polímero; ϕ_1 e ϕ_2 = frações volumétricas do solvente e polímero; R = constante dos gases; T = temperatura absoluta (K); χ = parâmetro de interação de solvente/polímero (Flory-Huggins) e V_2/V_1 a razão entre os volumes molares dos componentes.

Os dois primeiros termos resultam da entropia configuracional da mistura e são sempre negativos. Para ΔG_m ser negativo, o valor χ deve ser tão pequeno quanto possível (WOHLFARTH, 2001).

3.2.3.3 Pressão de Vapor de Soluções de Polímeros

Em um estado de equilíbrio, ocorre formação de vapor dos componentes em uma solução líquida. Um composto macromolecular não pode, praticamente, ser transferido para o estado de vapor e, assim, a pressão parcial do seu vapor na solução é $P_2 \approx 0$. Portanto, a pressão de vapor, normalmente, medida em soluções de polímero é, essencialmente, a pressão de vapor do componente de baixa massa molar (P_1), a qual é sempre menor que a pressão de vapor do solvente puro (P_1^0). Quanto maior a concentração de polímero, menor é o valor de P_1 , e mais ele difere da pressão de vapor do componente de baixa massa molar puro (p_1^0). Em

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

soluções diluídas (φ_2 sendo pequeno), a diferença entre esses valores é tão insignificante que métodos muito precisos e sensíveis são necessários para medir P_1 (WOHLFARTH, 2001).

Uma vez que para uma solução termodinamicamente estável $P_i < P_i^0$, de acordo com a Equação 9, $\Delta\mu_i < 0$, isto é, o potencial químico de cada componente na solução é menor do que de cada componente no estado puro, de acordo com as Equação 15 e Equação 16.

$$\Delta\mu_i = \Delta G_i = RT \ln \frac{p_i}{p_i^0} \quad \text{Equação 15}$$

$$\mu_i = \mu_i^0 \quad \text{Equação 16}$$

Assim, a dissolução é um processo espontâneo. No caso de completa miscibilidade do polímero com o líquido de baixa massa molar, isto ocorre quando todo o solvente passou à solução, ou seja, quando $\varphi_1 = 1$. Segundo Tager (1978), a determinação do parâmetro χ por meio da pressão de vapor de uma solução é calculado aplicando-se a Equação 17,

$$\ln \frac{p_1}{p_1^0} = \ln(1 - \varphi_2) + \varphi_2 + \chi_1 \varphi_2^2 \quad \text{Equação 17}$$

ou de acordo com Petri *et al.* (1996), igual valor é obtido pela Equação 18.

$$\chi = \frac{\left[\ln \left(\frac{p_1}{p_1^0} \right) - \ln \varphi_1 - \left(1 - \frac{1}{N_2} \right) \varphi_2 \right]}{\varphi_2^2} \quad \text{Equação 18}$$

Sendo: $N_2 = V_2/V_1$, a razão entre os volumes molares dos componentes.

3.3 Sistemas binários e ternário

A inversão de fase (IF) refere-se a um processo no qual uma solução polimérica homogênea, é separada em duas fases: uma fase sólida rica em polímero que forma a camada densa e seletiva do filme polimérico e um fase pobre em polímero, formando a camada porosa do filme. A inversão de fase pode ser induzida a partir de mudanças nas propriedades termodinâmicas do sistema, como por exemplo, alterando-se a temperatura ou a composição. Assim, dois diferentes fenômenos de transferência podem levar à separação de fases, a transferência de calor e a transferência de massa. No primeiro caso ocorre a separação de

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

fases induzida termicamente (MULDER, 2003). Na Figura 13 (a) segundo Kools (1998), tem-se uma representação esquemática da energia livre de Gibbs da mistura (ΔG_m) como função da concentração para duas diferentes temperaturas T_0 e T_1 . Na temperatura T_0 , a solução de polímero é estável em todas as composições. E na temperatura T_1 , um intervalo de separação é observado entre os pontos a e b. Nesses pontos binodais, a ΔG_m mínima é encontrada como função da composição. Os pontos espinais, a' e b' estão localizados nos pontos de inflexão de ΔG_m versus a concentração (MULDER, 2003). Na maioria dos casos, soluções de polímero caracterizadas por uma temperatura de solução crítica superior (UCST), são resfriadas (T_0 para T_1) induzindo a separação de fases, como é ilustrado esquematicamente na Figura 13 (b) (KOOLS, 1998). Duas fases são formadas com as composições a e b. A relação de volume entre as duas fases é dada pela regra da alavanca.

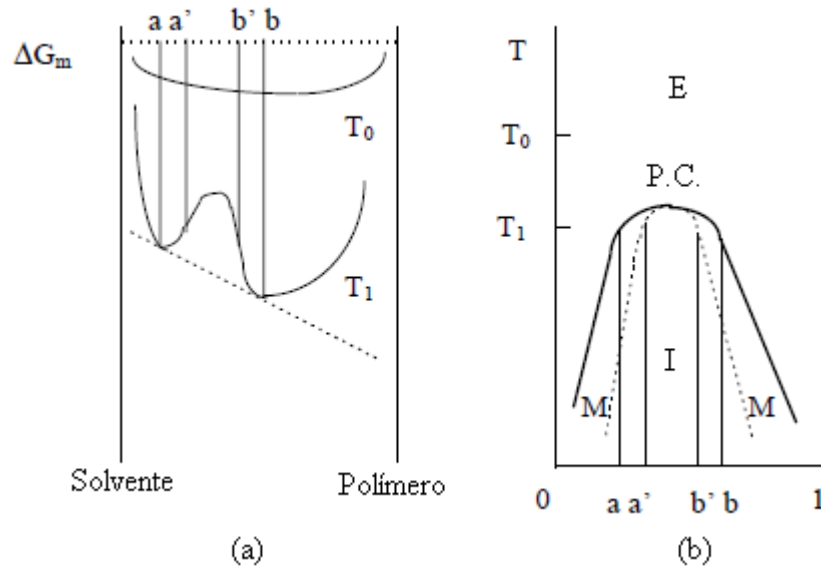


Figura 13 Representação esquemática de diagrama de fase binário (ΔG x composição) (a), indica as regiões: estável (E); meta-estável (M) e instável (I), assim como a posição da binodal, espinal e ponto crítico (P.C.) (b) (Fonte: modificado de Kools, 1998).

A Figura 14 (KOOLS, 1998; MULDER, 2003) mostra um sistema ternário não-solvente/solvente/polímero, onde a binodal e espinal agora são linhas em vez de pontos, em uma temperatura específica.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

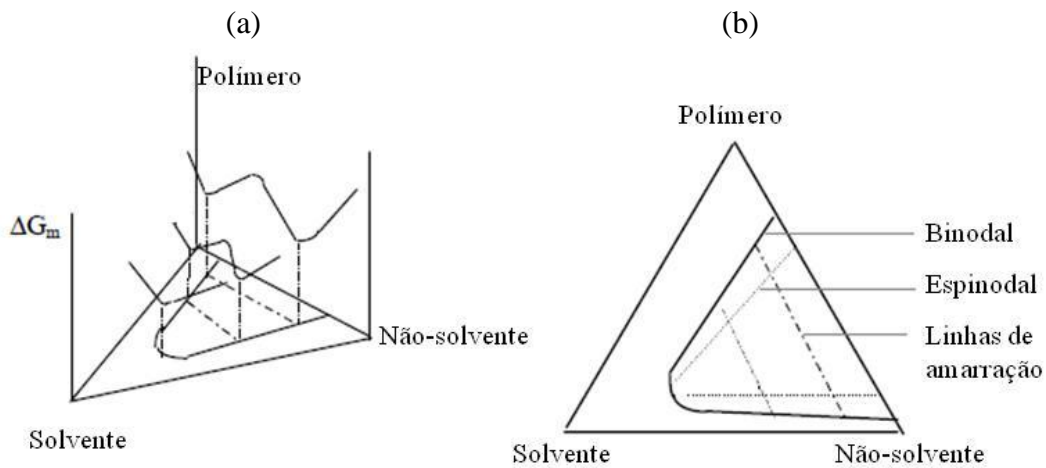


Figura 14 Construção da linha binodal em um diagrama de fases ternário (a) ΔG_m x composição e (b) projeção da posição das linhas binodal e espinodal em um diagrama de fases ternário. (Fonte: modificado de Kools, 1998 e Mulder, 2003).

Para os sistemas ternários, a separação de fases pode também ser obtida por difusão isotérmica de vários componentes. O processo de um diagrama ternário está representado esquematicamente na Figura 15 (KOOLS, 1998).

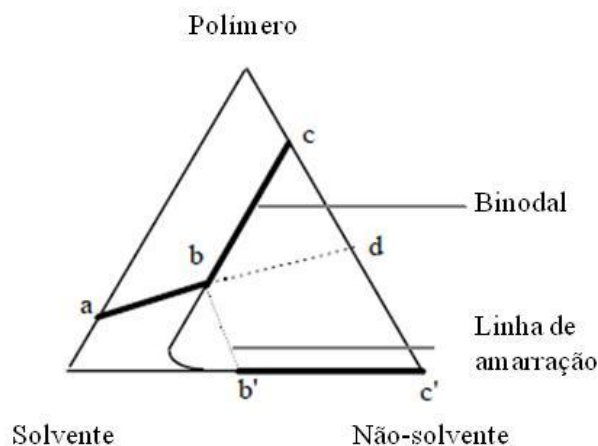


Figura 15 Representação esquemática das alterações na composição da binodal durante a difusão em um sistema ternário não-solvente/solvente/polímero (Fonte: modificado de Kools, 1998).

Quando uma solução polimérica (solvente/polímero) entra em contato com um banho de não-solvente, a composição da solução polimérica mudará devido à troca do solvente pelo não-solvente presente no banho e a película de polímero. Na (Figura 15)

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

ponto b, a separação de fases é induzida e duas fases em equilíbrio são formadas (b e b') (ligadas por uma linha de amarração). A difusão continua em um sistema de duas fases o qual está indicado por uma linha cheia (a) representando a concentração hipotética média na película. O processo é interrompido, quando duas fases em equilíbrio c e c' são formadas. A composição d indica as proporções entre as fases rica e pobre em polímero. As propriedades termodinâmicas de soluções poliméricas tem um efeito significativo sobre a formação e morfologia da membrana. O conhecimento da influência de importantes parâmetros na inversão de fase pode conduzir a uma melhor compreensão do processo de separação de fases (KOOLS, 1998; MULDER, 2003; LOBO & FERREIRA, 2006).

3.3.1 Teoria de Flory-Huggins para sistemas binários e ternários

Para sistemas binários, pode ser deduzido que um parâmetro de interação constante de 0,5 é o limite superior para a miscibilidade total de um dado par de solvente/polímero (MULDER, 2003). Parâmetros de interação mais elevadas dão origem a um maior intervalo de miscibilidade. Além disso, a Figura 16 (KOOLS, 1998) ilustra que a atividade (a) de um solvente (componente de baixa de massa molar) em um polímero (componente de alta massa molar), de soluções poliméricas entre 0,9 e 1,0 corresponder a um intervalo grande de fração volumétrica de solvente.

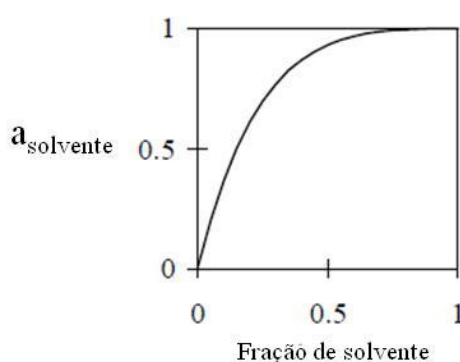


Figura 16 Atividade do solvente em soluções poliméricas como função da fração de volume do solvente, de acordo com a teoria de Flory-Huggins ($\chi_{12} = 0,5$) (Fonte: modificado de Kools, 1998).

Para um elevado parâmetro de interação não-solvente/polímero (χ_{13}) ($\gg 0,5$), significa que o intervalo de miscibilidade está situado próximo ao eixo polímero/solvente. Uma elevada compatibilidade entre não-solvente/solvente (pequeno valor de g_{12}) irá aumentar

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

fortemente a miscibilidade. Um aumento no valor do parâmetro de interação solvente/polímero (χ_{23}), mudará a posição da binodal para próximo ao eixo polímero/não-solvente, embora este efeito não seja considerável (FLORY, 1953).

3.3.1.1 Parâmetro de interação não-solvente/solvente (g_{12})

O parâmetro de interação binário entre um não-solvente (1) e um solvente (2) (g_{12}) para um sistema não-ideal, geralmente é determinado a partir da energia livre de Gibbs em excesso (G^E), pela Equação 19 (BARZIN & SADATNIA, 2007).

$$G^E = \Delta G_m - RT(x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2) \quad \text{Equação 19}$$

Para o sistema solvente/água, poucos dados experimentais de G^E estão disponíveis na literatura. Para um sistema de dois componentes G^E está relacionada a energia livre de Gibbs da mistura pela Equação 20, e geralmente pode ser obtida por experimentos de pressão de vapor ou dados de equilíbrio líquido-vapor (ALTENA, & SMOLDERS, 1982 ;WEI *et al.*, 2006).

$$\frac{\Delta G_m}{RT} = x_1 \ln \varphi_1 + x_2 \ln \varphi_2 + g_{12}(\varphi) x_1 \varphi_2 \quad \text{Equação 20}$$

Sendo: φ e x = fração volumétrica e fração molar dos componentes; T = temperatura (K) e R = constantes dos gases. O parâmetro g_{12} pode ser considerado um termo de energia livre, contendo ambas as contribuições, entálpica e entrópica. O parâmetro de interação é considerado ser dependente da concentração (como pode ser observado na Equação 21), e então, o símbolo χ é substituído por g .

$$g_{12} = \frac{1}{x_1 \varphi_2} \left[x_1 \ln \frac{x_1}{\varphi_1} + x_2 \ln \frac{x_2}{\varphi_2} + \frac{G^E}{RT} \right] \quad \text{Equação 21}$$

3.3.1.2 Parâmetro de interação não-solvente/polímero (χ_{13})

O parâmetro de interação binário entre um não-solvente (1) e um polímero (3) (χ_{13}), é geralmente determinado por medidas de inchamento (*swelling*) em equilíbrio. Quando um não-solvente entra em contato com um polímero, o líquido penetra na fase polímero até o potencial químico do líquido dentro do polímero ser igual ao potencial químico do líquido na

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

fase líquida (MULDER, 2003). De acordo com a teoria de Flory-Rehner, o χ_{13} é determinado a partir da Equação 22 (FLORY, 1953; BARZIN & SADATNIA, 2007).

$$\chi_{13} = -\frac{\ln(1 - \varphi_3) + \varphi_3}{\varphi_3^2} \quad \text{Equação 22}$$

Sendo: φ_3 = fração volumétrica de polímero.

3.3.1.3 Parâmetro de interação solvente/polímero (χ_{23})

O parâmetro de interação solvente/polímero (χ_{23}), pode ser obtido experimentalmente a partir de medidas de atividade do solvente, a qual pode ser determinada por várias técnicas, tais como, medida da pressão absoluta do vapor; medida diferencial da pressão de vapor; destilação isotérmica; cromatografia gás-líquido (CLG); ebuliometria e osmometria de pressão de vapor (VPO). Detalhes destas técnicas estão descritas por vários autores relatados no Handbook of Solvents (2001). Neste trabalho, a atividade do solvente foi determinada pela técnica de pressão de vapor (VP) (GUNDERT, & WOLF, 1989) (Equação 9). De posse da atividade do solvente, calcula-se χ_{23} , utilizando-se a Equação 17 ou Equação 18 (TAGER, 1978; PETRI *et al.*, 1996).

3.4 Membranas

3.4.1 Processos de separação por membranas (PSM)

Membranas sintéticas podem ser produzidas a partir de materiais orgânicos, em sua grande maioria polímeros, e inorgânicos, como metais e cerâmicos, que funcionam como uma barreira semipermeável para uma separação em escala molecular, separando duas fases e restringindo, total ou parcialmente, o transporte de uma ou várias espécies químicas (solutos) presentes na solução (HABERT, *et al.*, 2006).

Segundo Mulder (2003), a seletividade à passagem de solutos presentes em soluções homogêneas está relacionada com as dimensões da molécula ou partícula, o tamanho dos poros da membrana, a difusividade do soluto no material que constitui a membrana e as cargas elétricas associadas.

Segundo Strathmann & Kock (1977) e Baker (2004), na década de 50, membranas de acetato de celulose, utilizadas no processo de osmose inversa para dessalinização da água do

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

mar, apresentavam retenção elevada de sais, mas fluxos permeados não muito significativos devido à espessura. Na década de 60 Loeb e Sourirajan aperfeiçoaram uma técnica para preparo de membranas assimétricas, mais tarde denominada técnica de inversão de fase (IF) por imersão-coagulação, a qual aumentou muito a permeabilidade à água e manteve elevada a retenção de sais devido a redução na espessura da “pele” filtrante. A partir daí os processos de separação com membranas deixaram de ser apenas uma técnica de laboratório e passaram a ser utilizados em escala industrial. Posteriormente, descobriu-se que o principal motivo para o sucesso das membranas preparadas pela técnica desenvolvida por Loeb e Sourirajan era a sua morfologia especial e singular. Estas membranas apresentavam poros gradualmente maiores em sua seção transversal. A região superior, chamada de “pele” filtrante ou *top layer*, que não apresenta poros ou possui poros muito pequenos ($< 0,05 \mu\text{m}$), é a responsável pela seletividade da membrana. A região abaixo da “pele” apresenta poros progressivamente maiores e tem como função principal fornecer resistência mecânica à “pele” filtrante e pouca resistência ao fluxo permeado. Membranas com esta morfologia são denominadas anisotrópicas ou assimétricas.

Em geral, o desempenho de uma membrana é caracterizado pelo fluxo permeado e pela retenção a passagem de espécies químicas. Nas operações governadas por diferenciais de pressão, tais como, a ultrafiltração e microfiltração, a passagem de espécies para o permeado dependerá de suas dimensões ou massas molares médias (van de WITTE *et al.*, 1996). Nestes casos, removem-se partículas em suspensão e macromoléculas como, por exemplo, células em processos fermentativos e proteínas. Já na nanofiltração e osmose inversa (também regidas por diferenciais de pressão), leva-se em consideração espécies iônicas que são retidas ou passam numa determinada porcentagem da concentração da corrente total. Neste caso, retêm-se íons metálicos, sais em solução e até açúcares de baixa massa molar, como a glicose, frutose e sacarose. O mecanismo de sorção-difusão passa também a ser importante. Além dos processos cuja força motriz necessária à separação é a diferença de pressão, existem também aqueles que são conduzidos por forças motrizes de natureza distinta, tais como: diferenças de concentração, de potencial elétrico e de pressão de vapor (BAKER, 2004). O Quadro 2 apresenta os principais processos de separação por membranas e suas diversas aplicações (HABERT *et al.*, 2006).

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Quadro 2 Processos de separação por membranas e algumas de suas aplicações

Processo	Força motriz	Material retido	Material que permeia	Aplicações
Microfiltração (MF)	Diferencial de pressão (0,5 - 2 atm)	Material em suspensão, bactérias. Massa molar >> 500.000 g/gmol	Água e sais dissolvidos	<ul style="list-style-type: none"> • Esterilização • Clarificação de vinhos e cervejas • Concentração de células
Ultrafiltração (UF)	Diferencial de pressão (1 - 7 atm)	Colóides, macromoléculas. Massa molar > 5.000 g/gmol	Água, sais solúveis de baixa massa molar, açúcares	<ul style="list-style-type: none"> • Fracionamento e concentração de proteínas • Clarificação de bebidas • Recuperação de pigmentos • Recuperação de óleos
Nanofiltração (NF)	Diferencial de pressão (5 - 25 atm)	Moléculas de massa molar média, entre 500 e 2.000 g/gmol	Água, sais e moléculas de baixa massa molar	<ul style="list-style-type: none"> • Purificação de enzimas • Recuperação de corantes de efluentes da indústria têxtil • Concentração de lactose e outros açúcares
Osmose inversa (OI)	Diferencial de pressão (15 - 180 atm)	Todo material solúvel ou em suspensão	Água	<ul style="list-style-type: none"> • Dessalinização de águas • Concentração de suco de frutas • Desalcoolização de bebidas • Desmineralização de águas
Diálise (D)	Diferencial de concentração	Moléculas de massa molar maior que 5.000 g/gmol	Íons e orgânicos de baixa massa molar	<ul style="list-style-type: none"> • Hemodiálise • Recuperação de NaOH
Eletrodialise (ED)	Diferencial de potencial elétrico	Macromoléculas e compostos não iônicos	Íons	<ul style="list-style-type: none"> • Concentração de soluções salinas • Purificação de águas
Pervaporação (PV)	Pressão de vapor	Líquido menos permeável	Líquido mais permeável	<ul style="list-style-type: none"> • Desidratação de álcoois • Concentração de aromas

Fonte: Modificado de Habert *et al.* (2006)

O uso de processos de separação por membranas em escala industrial se deu por volta de 1970, após os sistemas de fluxo tangencial ser introduzidos. Nos processos de

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

separação por membranas com fluxo tangencial, o fluido (solução a ser tratada) escoia paralelamente, ou seja, tangencialmente à superfície da membrana (MULDER, 2003).

Um dos maiores problemas associados aos processos de separação por membranas, como a osmose inversa (OI), nanofiltração (NF), ultrafiltração (UF) e microfiltração (MF) é a formação, desde o início do processo, de uma camada na superfície da membrana, que embora delgada, oferece resistência ao fluxo permeado e altera a seletividade da membrana (RAUTENBACH & ALBRECHT, 1989). Esta “segunda membrana” é composta pelos solutos e outras espécies que se pretende separar ou concentrar. As moléculas ou macromoléculas rejeitadas, devido à sua baixa difusividade na solução ou em função de sua carga elétrica, acumulam-se na superfície da membrana, favorecendo a formação de uma camada de gel ou polarização (*fouling*) (HAMZA *et al.*, 1997).

3.4.2 Classificação das membranas

As membranas podem ser classificadas quanto à morfologia (estrutura superficial e da subcamada), porosidade e configuração, conforme a Figura 17 (BAKER, 2004).

(a) Quanto à morfologia, as membranas podem ser:

- **Homogêneas** – constituídas por um único material,
- **Compostas ou Heterogêneas** – constituídas por mais de um material,
- **Simétricas ou Isotrópicas** – apresentam as mesmas características morfológicas ao longo de sua espessura,
- **Assimétricas ou Anisotrópicas** – apresentam gradiente de porosidade na direção perpendicular a sua superfície.



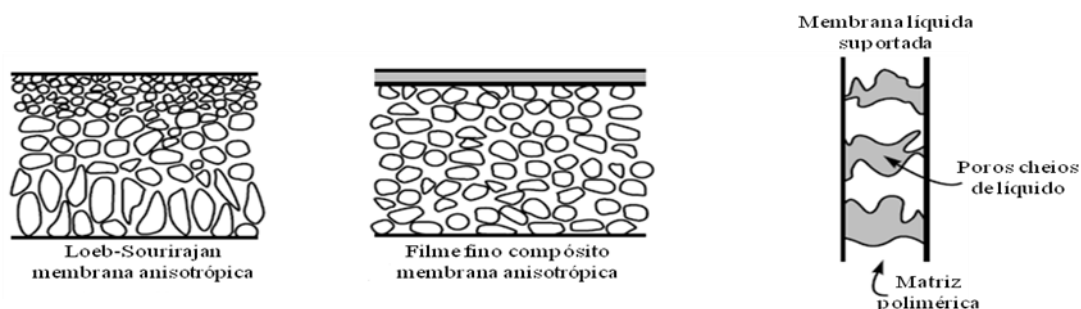


Figura 17 Estruturas simétricas e assimétricas de membranas poliméricas (BAKER, 2004).

(b) Quanto à porosidade, classificam-se em:

- **Densas** – praticamente sem poros,
- **Porosas**

A porosidade de uma membrana é referida na literatura ou por seu fabricante, pela sua massa molar de corte, a qual é geralmente definida, como a massa molar do menor componente que será retido pela membrana com uma eficiência de 95%, sendo que a unidade comumente usada para a massa molar de corte é o Dalton ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$). Assim uma membrana de corte 50.000 Dalton deve rejeitar pelo menos 95% das moléculas com massa molar até este valor.

(c) Quanto à configuração (módulo em que se apresentam), podem ser (Figura 18):

- **Planas:** As membranas planas apresentam uma estrutura simples, sendo dispostas paralelamente, intermediadas por espaçadores e suportes porosos, formando a configuração “*plate and frame*” (HABERT et al., 2006).

- **Espiral:** No módulo espiral, membranas planas, material-suporte e espaçadores são fixados e enrolados em um tubo coletor central de permeado. Neste caso, o permeado flui no centro do tubo perfurado. Este módulo é o mais popular nas indústrias que trabalham com processos de separação por membranas. Utiliza-se módulo espiral em: microfiltração, ultrafiltração e osmose inversa.

- **Fibra-oca (capilares):** São usadas na forma de cartuchos que contém centenas e, muitas vezes, até milhares destas fibras. Elas possuem pequeno diâmetro (variam de 0,5 a 1,4 μm) e são de material polimérico. São bastante utilizadas em processos de microfiltração e ultrafiltração. A grande vantagem desta configuração é a ótima relação área filtrante/volume do módulo.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

• **Tubulares:** São constituídas por tubos de material polimérico ou cerâmico, os quais são inseridos dentro de módulos com diâmetro variando de 1,27 a 2,54 cm. São muito utilizadas no processamento de soluções com elevada concentração de partículas em suspensão como na clarificação de suco de frutas (HABERT *et al.*, 2006).

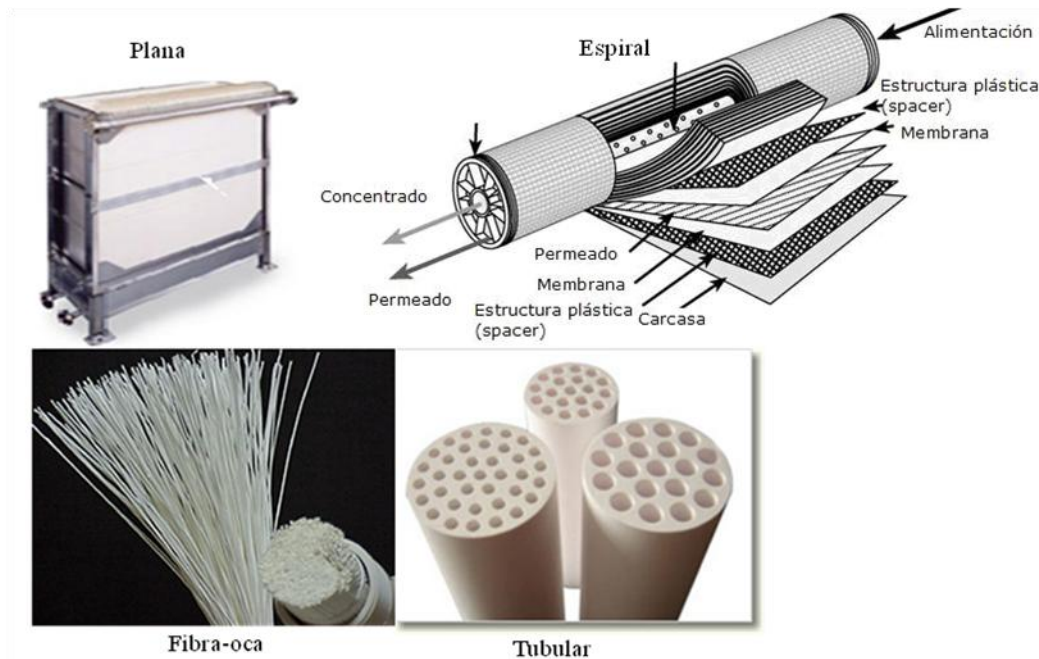


Figura 18 Membranas em diferentes módulos (Fonte: www.simpec.it/tecnologie-a-membrana.asp).

3.4.3 Preparação de membranas microporosas assimétricas

Segundo Baker (2004), o desenvolvimento e o aperfeiçoamento de membranas sintéticas surgiram como uma tentativa de reprodução das membranas naturais (por exemplo, as membranas celulares), que possuem características únicas de seletividade e permeabilidade. A morfologia da membrana e a natureza do material que a constitui são alguns dos fatores que vão definir o tipo de aplicação e a eficiência na separação. Até surgirem as membranas de 2ª geração, preparadas a partir de polímeros sintéticos, existiam no mercado apenas membranas derivadas de acetato de celulose, muito utilizadas em osmose inversa, e conhecidas como membranas de 1ª geração. Estas membranas são mais sensíveis ao pH e temperatura, além de apresentarem baixos fluxos permeados.

As membranas de 2ª geração são preparadas a partir de materiais poliméricos sintéticos como as poliamidas, polissulfonas, poli (acrilonitrila), poli (fluoreto de vinilideno) e

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

poli (eter sulfona). Tais polímeros proporcionam melhorias significativas nas resistências mecânica, química e térmica das membranas.

Existem também as membranas conhecidas como de 3ª geração, formadas por materiais inorgânicos. Dentre elas, destacam-se as membranas preparadas a partir de materiais cerâmicos, tais como a alumina, zircônia, sílica e hematita (NYSTRÖM *et al.*, 1995). Estas membranas apresentam maior vida útil e permitem limpezas mais eficientes e, trabalham em amplas faixas de pH e temperatura.

Segundo Wohlfarth (2001) e Karimi *et al.*(2008), a concentração de soluções poliméricas para a produção de membranas de separação dividem-se em: diluída (concentração $\leq 2,0\%$ em massa de polímero), concentração muito elevada ($\geq 50\%$ em massa de polímero) e semidiluída (concentração de polímero entre 10 e 30% em massa), o qual é considerado o intervalo de concentração típico de formação de membrana.

A maioria das membranas poliméricas disponíveis comercialmente são fabricadas pela técnica de separação de fases (inversão de fases), que pode ser controlada por quatro diferentes técnicas: precipitação em banho de um não-solvente ao polímero; precipitação por evaporação do solvente; precipitação em atmosfera de vapor e a precipitação térmica (MULDER, 2003). A diferença entre as quatro técnicas originam do mecanismo de dessolvatação, o qual converte o polímero para uma fase gel relativamente sólida (van de WITTE *et al.*, 1996; BAKER, 2004).

De acordo com Mulder (2003), na imersão do filme polimérico no banho de coagulação contendo o não-solvente (o qual deverá ser completamente miscível com o solvente), este difundirá para a solução polimérica, indicado pelo fluxo de não-solvente (J_{NS}), enquanto o solvente irá difundir para o banho, indicado pelo fluxo de solvente (J_s), como ilustrado na Figura 19 de Habert *et al.*(2006), até a precipitação do polímero e formação da estrutura da membrana.

A transferência de massa entre o banho de coagulação e a solução polimérica ocorre devido à diferença de potencial químico (força motriz promotora do movimento) dos componentes entre o banho e a solução. Deste modo, além da termodinâmica do processo, deve-se levar em consideração o mecanismo de transferência de massa na formação da membrana (MULDER, 2003).

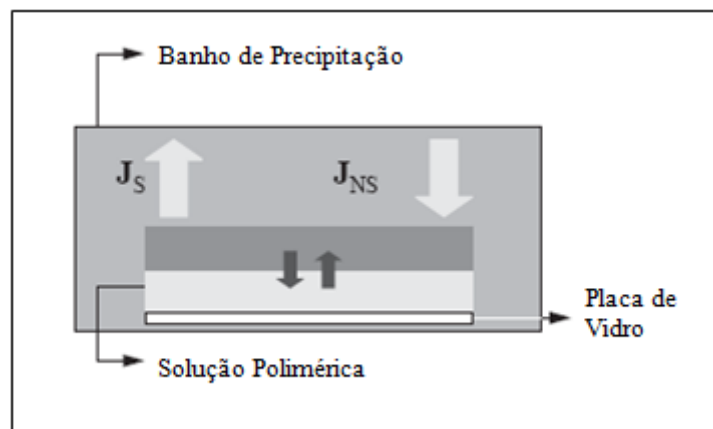


Figura 19 Esquema do processo de inversão de fases de solução polimérica em um não-solvente [Fonte: Modificado de Habert *et al.*(2006)].

3.4.3.1 Processos de separação de fases

Dois mecanismos de separação de fases são competitivos durante a formação da estrutura da membrana: processo de separação sólido-líquido (S-L) e processo de separação líquido-líquido (L-L) (REUVERS, 1987; BULTE *et al.*, 1993).

Em geral, um esquema típico de um diagrama de fases ternário é mostrado na Figura 20 (WANG *et al.*, 2009; PENG *et al.*, 2012), que inclui as linhas binodal e espinodal. Existem duas regiões principais no diagrama: uma delas é a região da fase homogênea, ou região de uma fase, que está fora da linha binodal. A outra é a região de duas fases, líquido-líquido, que está dentro da linha binodal (MULDER, 2003). A região entre as linhas binodal e espinodal é a região metaestável.

Acredita-se que existam dois tipos de mecanismos típicos no processo de formação de membranas pelo método de precipitação por imersão, o que resulta em dois diferentes tipos de morfologia de membranas. No processo de separação líquido-líquido (L-L), a precipitação é instantânea e a separação de fases ocorre imediatamente após o contato da solução polimérica com o banho de não-solvente, como mostra a linha 2, no diagrama (Figura 20). Devido à rápida separação de fases, forma-se uma camada interfacial de alta concentração de polímero, que atua como uma resistência adicional à transferência de massa entre o banho e as subcamadas da solução polimérica favorecendo a formação de poros e sua interconectividade (YOUNG *et al.*, 2002), bem como uma camada superior “pele” fina e densa, com algum grau de porosidade ou não.

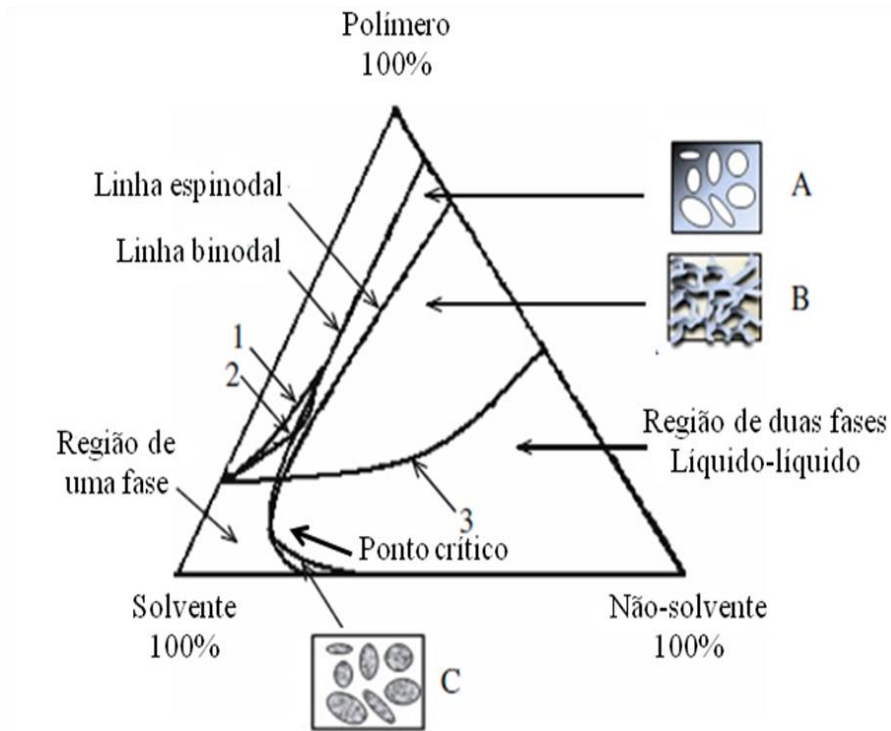


Figura 20 Diagrama de fases esquemático típico de um sistema ternário: (1) trajetória da composição em um processo de separação líquido-líquido com atraso; (2) trajetória da composição em um processo de separação líquido-líquido instantâneo; (A) nucleação da fase pobre em polímero (separação binodal); (B) estrutura bicontínua (separação espinodal); (C) nucleação da fase rica em polímero (separação binodal) [Fonte: modificado de Wang *et al.* (2009) e Peng *et al.* (2012)].

O outro é o processo de separação líquido-líquido (L-L) com atraso (como mostra a linha 1), sendo que é necessário um determinado tempo de contato entre a solução e o não-solvente para ocorrer à separação de fases. Na precipitação com atraso, as membranas apresentam subestrutura porosa, frequentemente de células fechadas, o que promove resistência ao fluxo, e pele fina e densa. O grau de porosidade e a interconectividade dos poros nestas membranas, é geralmente baixo (van de WITTE *et al.*, 1996). Com o aumento do tempo de precipitação o trajeto da composição é alterado como mostra a linha 3 da Figura 20 (WIENK *et al.*, 1996).

Além disso, dependendo das posições onde ocorre a separação (L-L) no diagrama de fases ternário, a separação líquido-líquido inclui três condições. Se a concentração de polímero é muito baixa, o trajeto da composição passará pela linha binodal sob o ponto crítico, a separação ocorrerá por nucleação (gotículas concentrada de polímero) da fase rica em polímero e formará uma estrutura tipo látex (Figura 20 C) (LIN *et al.*, 2006). Se o trajeto da composição passar a linha binodal acima do ponto crítico, a separação ocorrerá por

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

nucleação (gotículas com baixa concentração de polímero) da fase pobre em polímero, formando uma estrutura porosa (Figura 20 A), e se as gotículas com baixa concentração de polímero tiverem a oportunidade de se unirem antes que a fase rica em polímero se solidifique, um sistema poroso aberto resultará. Se o trajeto da composição passar pelo ponto crítico, que passa através das linhas binodal e espinodal ao mesmo tempo, e chegar diretamente a região metaestável, o sistema líquido-líquido separará instantaneamente, o qual será constituído por gotículas com baixa concentração de polímero entrelaçado com gotículas de alta concentração de polímero. A morfologia da membrana formada é bicontínua (Figura 20 B) (MULDER, 2003).

Bulte *et al.*(1993) estudaram o mecanismo de formação de membranas de poliamida alifática 4,6 dissolvida em ácido fórmico e concluíram que em concentrações de polímero maior que 17%, o mecanismo de separação S-L é favorecido, e em baixas concentrações poliméricas o processo de separação L-L, acontece. Entretanto, o mecanismo S-L é cineticamente competitivo com o mecanismo L-L se na solução inicial houver a presença de pequenas nucleações devido ao percentual de cristalinidade do polímero. Em estudos realizados pelo grupo de Bulte *et al.* (1996), concluíram que o processo de separação S-L é termodinamicamente mais favorável para sistemas ternários, embora, em alguns casos, a morfologia das membranas obtidas são tipicamente de processos de separação L-L.

Thomas *et al.* (2002) analisaram a trajetória da composição por cristalização de membranas de poliamida 6 em ácido fórmico e mostraram que a precipitação ocorreu inicialmente a uma certa distância a partir da interface membrana-banho, e que, em seguida, propagou-se para cima e para baixo através da membrana. Segundo os autores o processo de formação de membranas é muito complexo, a taxa de cristalização pode depender de fatores cinemáticos, como a viscosidade, bem como de fatores termodinâmicos, como a composição e a distância do limite de fase de cristalização.

Shih *et al.*(2005) observaram a morfologia de membranas precipitadas em água a partir de soluções de *nylon* 6 em ácido fórmico, sistema esse, que forneceu muitas informações sobre a sequência de eventos que leva a precipitação. De acordo com os autores esse sistema tem potencial para instabilidade com respeito a separação de fases L-L e cristalização. Estes processos podem ocorrer sequencialmente ou simultaneamente, dependendo das forças que atuam no sistema. Em condições na qual a poliamida é dissolvida, em uma boa solução (poliamidas podem ser protonadas em soluções de ácido fórmico), a

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

nucleação dos cristais é lenta, e é esperado que o mecanismo de separação de fases L-L ocorra primeiro, dominando a morfologia da membrana. Caso o banho de coagulação seja suave e não tão agressivo quanto o banho em água, o processo de cristalização (S-L) é observado, e a morfologia resultante será uma membrana microporosa com “pele” fina. Comportamento semelhante foi observado por Lin *et al.* (2006) na determinação do grau de cristalinidade em membranas de Nylon 66 preparadas por inversão de fase em água/ácido fórmico.

No processo de inversão de fases, as condições utilizadas exercem efeitos importantes sobre as características morfológicas e propriedades funcionais da membrana formada. Fatores importantes como temperatura e composição do banho de coagulação, tempo de imersão e espessura do filme polimérico depositado e formado, bem como a natureza do polímero e do solvente e a presença ou não de aditivos permitem a formação de membranas com diferentes características para aplicações distintas (BAKER, 2004).

3.4.4 Características das membranas

Algumas características das membranas são importantes para se verificar se estas são convenientes para uma determinada aplicação de separação, tais como a porosidade, a espessura, o diâmetro médio de poros e a permeabilidade. Estas características dependem do material do qual é preparada a membrana e também da técnica de fabricação utilizada (SCOTT, 1995).

a) Porosidade

A porosidade é uma relação entre o volume dos poros e o volume da membrana. Esta pode ser relativa apenas à parte superficial da membrana (pele filtrante), ou ainda, ser relativa a toda a membrana. Quanto maior a porosidade da subcamada, menor será a resistência ao fluxo de solvente através da membrana. Uma maior porosidade superficial pode estar relacionada com um maior número de poros ou com um aumento em seus diâmetros médios. Levando-se em consideração que a pele filtrante é a parte seletiva da membrana, sua porosidade é uma característica que merece atenção, a fim de que membranas com melhores desempenhos sejam desenvolvidas (van de WITTE *et al.*, 1996).

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

b) Espessura

A influência da espessura está relacionada com a resistência da subcamada, que é a região onde se formam os maiores poros. Para membranas com as mesmas características morfológicas, quanto maior a espessura da subcamada, maior a resistência ao fluxo de solvente e, portanto, menor a taxa de permeação (MULDER, 2003).

As membranas utilizadas industrialmente apresentam, ainda, um suporte macroporoso para aumentar a sua resistência mecânica, obtido a partir de outro material (Figura 21), onde a membrana é depositada durante a sua preparação. Esta nova resistência precisa ser considerada, e sempre é inferior à da subcamada. Portanto, a pele filtrante, a subcamada e o suporte macroporoso funcionam como resistências decrescentes e em série (SCHNEIDER & TSUTIYA, 2001).

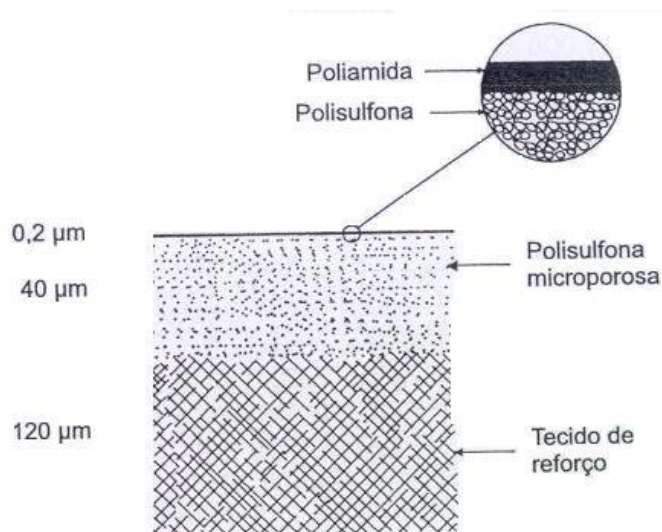


Figura 21 Estrutura de membrana (SCHNEIDER & TSUTIYA, 2001).

c) Diâmetro de poros

A determinação do tamanho médio e da distribuição de tamanho de poros é de grande importância na avaliação e caracterização de membranas microporosas, em particular membranas de micro e ultrafiltração (BACKER, 2004).

Devido a certa variedade no tamanho de poros em uma membrana (como pode ser observado na Figura 22) é feita uma curva de distribuição de tamanho de poros (ou curva de corte) de uma determinada membrana, para a determinação do tamanho médio destes poros.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

As técnicas mais utilizadas são a porosimetria de mercúrio, porosimetria de deslocamento de líquido, microscopia eletrônica de varredura e rejeição de solutos polidispersos (van de WITTE *et al.*, 1996).

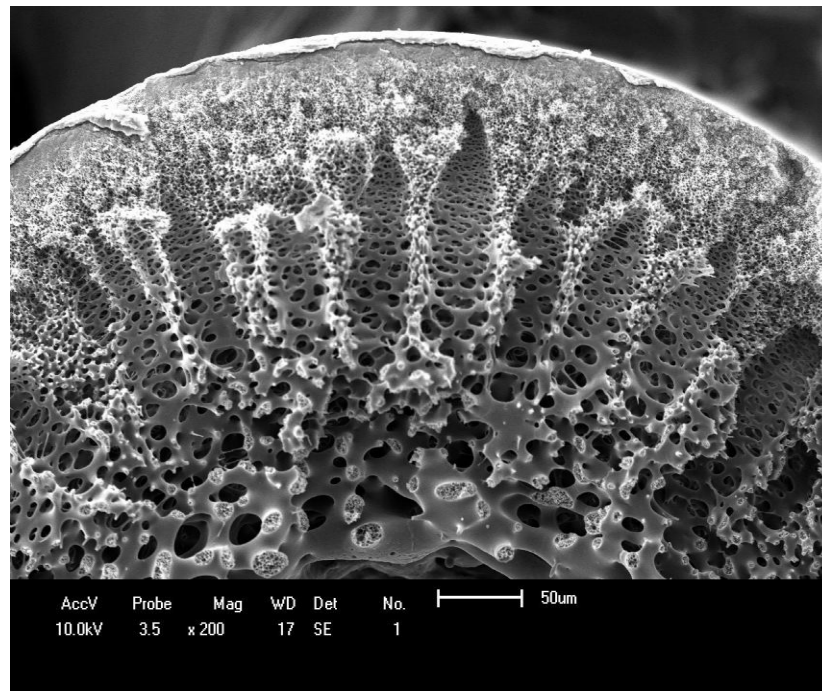


Figura 22 Diferentes tamanhos de poros na estrutura de uma mesma membrana (Fonte própria).

d) Permeabilidade

A permeabilidade permite quantificar o material que atravessa a membrana. O fluxo permeado normalmente é expresso em $L \cdot h^{-1} \cdot m^{-2}$ ou $kg \cdot h^{-1} \cdot m^{-2}$, pois permite comparar a permeabilidade de membranas com áreas distintas. A permeabilidade da membrana depende também, das condições de operação e das características da solução a ser filtrada (SCOTT, 1995).

Sabe-se que o aumento da pressão, até certo valor, aumenta o fluxo permeado. Porém esse limite de pressão é específico para cada processo, e acima desta pressão o fluxo pode ser reduzido com conseqüências adversas sobre a integridade física da membrana (BAKER, 2004).

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.4.5 Fenômenos Envolvidos nos Processos de Separação por Membranas

Durante os processos de separação por membranas (MF, UF, NF e OI), ocorrem fenômenos que podem modificar a morfologia da superfície prejudicando o desempenho das membranas em termos de fluxo permeado e retenção de solutos. São eles: polarização por concentração e *fouling*, conforme pode ser observado na Figura 23 (BADER & VEENSTRA, 1996 apud BASSETTI, 2002).

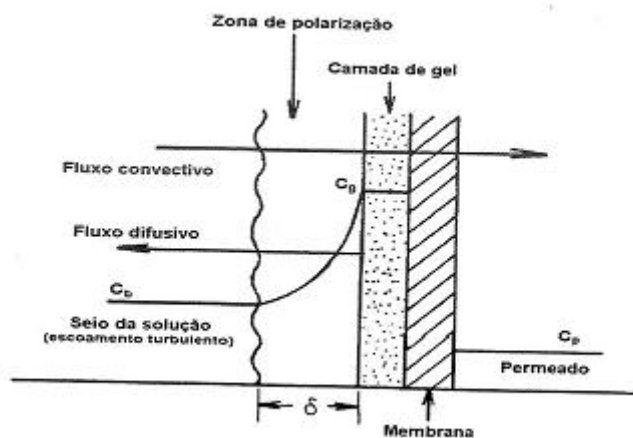


Figura 23 Representação esquemática dos fenômenos de polarização por concentração e formação da camada gel. [Fonte: modificado de Nakao *et al.*(1979); Bader & Veenstra (1996), apud Bassetti (2002)].

sendo: δ = Espessura do filme estagnado;

C_g = concentração de soluto junto à membrana (zona de polarização);

C_p = concentração de soluto no permeado;

C_b = Concentração de soluto na solução (fora da zona de polarização).

a) Polarização por concentração

Quando uma solução, contendo solutos dissolvidos, total ou parcialmente e sob pressão, entra em contato com uma membrana, o soluto é levado à superfície desta película seletiva por transporte convectivo. O solvente e as partículas de dimensões menores do que os diâmetros dos poros da membrana atravessam-na, enquanto os macrossolutos são retidos na superfície. Observa-se que há um aumento da concentração de solutos na região próxima à superfície da membrana (interface membrana/solução), que é superior em relação à

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

concentração no seio da solução que está sendo filtrada. Este fenômeno é conhecido como “polarização por concentração”. Isto cria um gradiente de concentração que é compensado, em parte, por uma difusão destes solutos no sentido contrário ao do solvente que permeia a membrana (PORTER, 1990; HAMZA, 1997).

b) *Fouling*

Fouling refere-se à deposição de alguns componentes da alimentação na superfície da membrana ou dentro de seus poros. É caracterizado pela associação dos fenômenos da camada de gel (adsorção de partículas na superfície da membrana) e da colmatagem (bloqueamento dos poros).

Para Porter (1990), o *fouling* é provocado pelo acúmulo de macromoléculas, e/ou cristalização e precipitação de solutos menores na superfície e nos poros da membrana, formando uma camada delgada. Neste estágio, geralmente a concentração de partículas próxima à superfície filtrante (C_g) não varia mais e estabelece-se, então, a camada de gel, conhecida também como “membrana dinâmica secundária”.

De acordo com Baker (2004), a camada de gel é formada por uma parte móvel (reversível) e outra estacionária (irreversível), fortemente aderida à superfície da membrana. A colmatagem é caracterizada pela penetração, de pequenas moléculas ou partículas em suspensão, na parede dos poros das membranas, os mesmos então, podem ser completamente bloqueados ou efetivamente reduzidos em seus diâmetros.

O *fouling* pode ser entendido como o conjunto de fenômenos capazes de provocar uma queda no fluxo permeado, mantendo constante ou aumentando a rejeição das membranas (PORTER, 1990).

A natureza e a extensão do *fouling* são influenciadas consideravelmente pela composição química da membrana e pela interação soluto-membrana (BAKER, 2004).

Hamza *et al.* (1997), alteraram a composição química de membranas de polissulfona, por meio da incorporação de sítios hidrofílicos em sua superfície, a fim de auxiliar significativamente na redução dos efeitos do *fouling*. Trabalharam com ultrafiltração de soluções protéicas e observaram que as características altamente hidrofóbicas das membranas utilizadas, apresentaram grande afinidade pelas proteínas presentes na solução (também predominantemente hidrofóbicas). Com a adição dos grupos hidrofílicos foi possível reduzir esta interação proteína-membrana, e conseqüentemente, o *fouling*.

3.4.6 Membranas de poliamida 66

Membranas de poliamida possuem excelente estabilidade química, são resistentes ao ataque biológico e tem elevada retenção salina podendo operar numa faixa de temperatura entre 0 e 35°C e pH entre 4 e 11 (BETTIOL, 2004). Podem ser aplicadas em processos que operam a altas pressões, como a osmose inversa (OI), por exemplo. As membranas comerciais de poliamida aplicadas em processos de OI a pressões entre 10 e 100 bar, produzem de 0,05 a 1,4 L·h⁻¹ m⁻² bar⁻¹ de água ultra pura (99,9%) (MULDER, 2003).

A preparação de membranas de poliamida obtidas pelo método de inversão de fases foi relatada na literatura por muitos autores (YAO *et al.*, 1988; SCOTT, 1995; AL-RAWAJFEH, 2005; LIN *et al.*, 2006; AL-RAWAJFEH *et al.*, 2008; POLETTO, 2011). Yao *et al.* (1988) prepararam membranas de poliamida 6 usando ácido clorídrico como solvente e observaram que com a variação do não-solvente, diferentes estruturas morfológicas foram obtidas resultando em variações no fluxo permeado de água. Usando soluções mais básicas que a água, como piridina e hidróxido de amônia, a estrutura formada era de poros alongados usando soluções alcoólicas e água, a estrutura tipo esponja era obtida (BETTIOL, 2004; AL-RAWAJFEH, 2005; AL-RAWAJFEH *et al.*, 2008; LEITE *et al.*, 2009).

A miscibilidade, cristalinidade e morfologia de membranas a partir de blendas de poliamida 6/ polivinil álcool (PVA) foram estudadas por AL-Rawajfeh *et al.* (2005 e 2008). A adição de PVA evidenciou efeito positivo na hidrofiliidade e na morfologia da membrana, para aplicação em escala de nanofiltração e osmose inversa.

Lin *et al.* (2006), obtiveram membranas com morfologia cristalina de escala nanométrica variando a composição da solução polimérica (água/ácido fórmico/poliamida 66) e do banho de coagulação (água/ácido fórmico).

Membranas de poliamida 6 foram obtidas por El-Gendi (2012) com diferentes morfologias alterando a quantidade de água como aditivo. Aplicadas em sistemas de separação de água e etanol (pervaporação) e avaliadas a partir da sua estrutura, os autores comprovaram que o uso da água como aditivo afeta a estrutura porosa das membranas.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Materiais

O polímero utilizado para a preparação das soluções e das membranas foi a poliamida 66 (PA66) comercial, fornecido pela Alfa Chem. Co., do Brasil, com massa molar viscosimétrica média (M_v) de $11.600 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, na forma de *pellet*. A PA66 foi seca durante 2h à 90°C antes de cada procedimento realizado (BRANDRUP & IMMERGUT, 1989).

Os solventes utilizados no preparo das soluções e das membranas foram o ácido clorídrico fumegante (HCl) com pureza de 37-38% e o ácido fórmico (FA) com pureza 98-100%, ambos fornecidos pela Merck Brasil. O ácido fórmico (FA) fornecido pela Merck Brasil com pureza 90%, foi utilizado na determinação da massa molar viscosimétrica da PA66, de acordo com a ISO 307:2007(E).

O não-solvente utilizado no preparo das membranas, na determinação do *cloud point*, no método de inchamento (*swelling*) e no método de absorção de água, foi água destilada. Água ultrapura Milli-Q foi utilizada para preparar as soluções e diluir a fração de vapor das soluções na determinação da pressão de vapor do HCl e FA puros.

O hidróxido de sódio microperolas p.a., fornecido pela Vetec Química com pureza de 99% e solução de biftalato de sódio com concentração $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ foram utilizados na padronização e titulação das soluções na determinação da pressão de vapor, usando fenolftaleína como indicador (SKOOG, 2004).

As informações das propriedades da PA66 e dos solventes estão listados na Tabela 2.

Tabela 2 Dados das propriedades dos solventes e da PA66 investigados

Materiais	Volume Molar ($\text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$)	Massa Molar ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$)	Densidade ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)
PA 66	10.642,20	11.600 ^a	1,22 ^b e 1,09 ^c
HCl (37-38%)	30,67	36,5	1,19
FA (98-100%)	37,7	46	1,22

a = massa molar viscosimétrica média (M_v)

b = densidade da PA66 no estado sólido (organizado)

c = densidade da PA66 em solução (amorfo)

Fonte: BRANDRUP & IMMERGUT, 1989

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.2 Métodos

4.2.1 Preparação dos filmes de PA66/FA e PA66/HCl

Para a obtenção dos filmes foram utilizados dois diferentes sistemas: PA66/ácido fórmico/água e PA66/ácido clorídrico/água. Os filmes de PA66 foram preparados utilizando a técnica de inversão de fases (IF) (MULDER, 2003).

As soluções PA66/HCl e PA66/FA foram preparadas a partir da pesagem de 20g de PA66 e dissolvidas em 100 cm³ de cada solvente, para ambos os sistemas, em temperatura ambiente controlada 25±2°C e à pressão atmosférica (1 atm), sob agitação magnética durante por 2h. O agitador magnético (Velp Scientifica) foi isolado com lã de vidro.

A solução foi espalhada sobre um suporte de vidro com a ajuda de uma faca de espalhamento mantendo a espessura aproximada de 0,3 mm entre a faca e a placa de vidro, após foi levada à evaporação do solvente com temperatura controlada, dependendo do solvente utilizado e em seguida imerso no banho de coagulação. As condições de preparação são descritas na Tabela 3.

Os filmes preparados foram lavados com água destilada para a remoção de resíduos de solvente e mantidos sob temperatura de 25±2°C para secagem. Os filmes foram classificados como FA e HCl, conforme o uso de ácido fórmico ou clorídrico, respectivamente.

Foi realizada a caracterização dos filmes por meio de Espectroscopia na região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR), Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), os filmes foram secos por 24h a 60°C.

Tabela 3 Condições de preparação dos filmes de PA66

Filmes	Condições de Evaporação		Condições do banho IF*	
	Tempo (min)	Temperatura (°C)	Tempo (min)	Temperatura (°C)
FA	10	20	120	25±2
HCl	60	60	120	25±2

*IF = Inversão de fase

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.2.2 Caracterização da poliamida 66 (PA66)

4.2.2.1 Determinação da massa molar viscosimétrica média (M_v) da PA66

A massa molar viscosimétrica média (M_v) foi determinada utilizando a ISO 307:2007(E), ASTM D446-07, Smith (1957) e Lucas *et al.*(2001).

As viscosidades intrínsecas $[\eta]$ das soluções de poliamida 66 foram obtidas por meio de medidas de fluxo dos solventes e das soluções em viscosímetro de nível suspenso do tipo Ubbelohde (Figura 24).

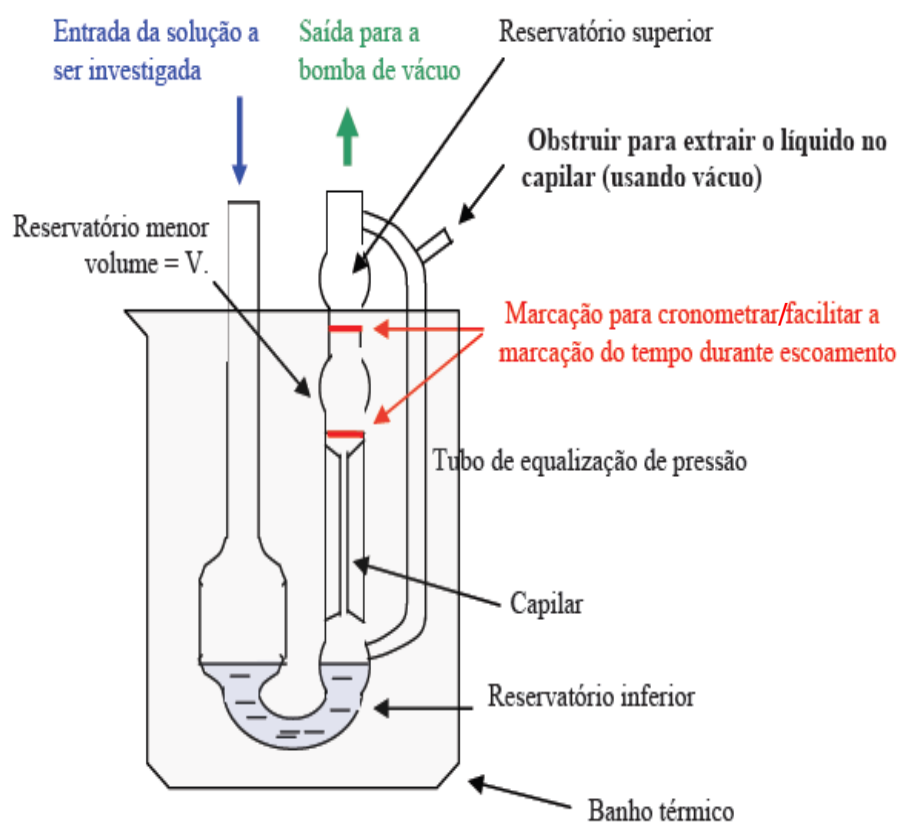


Figura 24 Diagrama esquemático de um viscosímetro de nível suspenso do tipo Ubbelohde.

O solvente utilizado para determinação da M_v da PA66 foi o ácido fórmico 90%, no entanto, para fins de comparação, a mesma análise foi feita com HCl, separadamente. Colocou-se 10 mL do solvente no bulbo do viscosímetro de Ubbelohde, o qual foi mergulhado e fixado em um banho termostatzado (da marca Quimis - Q30303SR26) na temperatura de $25 \pm 0,2^\circ\text{C}$ (Figura 25). As amostras permaneceram por 5 min em repouso para estabilização da temperatura e posteriormente, utilizando-se uma seringa de polipropileno

4 MATERIAIS E MÉTODOS

com *stopper* de borracha sintética, elevou-se o nível do sistema solvente até a marca superior do capilar e foi medido o tempo de escoamento até a segunda marca. Foram realizadas cinco medidas do tempo de escoamento para cada solvente. Para esse experimento, foi preparada uma solução mãe de PA66 para cada solvente na concentração de 1%. Colocou-se 10 mL dessa solução no viscosímetro de Ubbelohde, e posteriormente foram realizadas quatro diluições, adicionando-se 2 mL de solvente para cada diluição. Foram realizadas cinco medidas do tempo de escoamento para cada diluição.

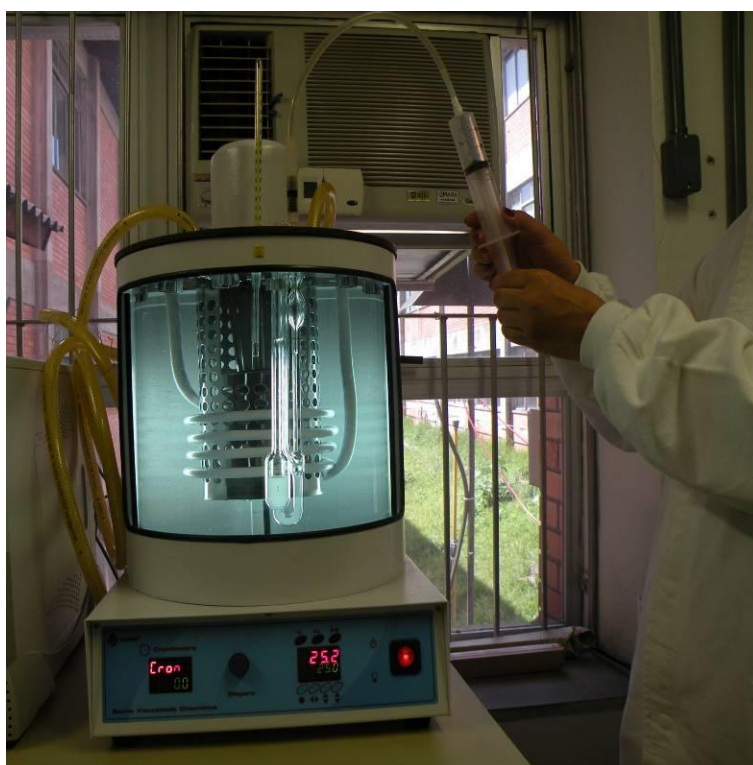


Figura 25 Viscosímetro de Ubbelohde mergulhado e fixado em banho termostaticado.

4.2.2.2 *Determinação de absorção de água pela PA66*

Com o objetivo de quantificar o teor de água absorvida pela PA66, seguiu-se a norma ASTM D570-98 (2010)^{e1} adaptada. Foram preparados filmes de PA66 nas dimensões de 100x100x1mm, prensados em prensa Schulz usando 6 toneladas por 5 min, à temperatura de 270±2°C. Os filmes foram secos em estufa da TecnoLab à 110°C por 24h, retirados e colocados em dessecador para resfriar. Após, os filmes foram pesados em balança analítica (OHAUS®), colocados em Bécker contendo água destilada por 24h, em sala com temperatura controlada de 25±2°C. Decorrido o tempo, os filmes foram retirados da água, foi removido o

4 MATERIAIS E MÉTODOS

excesso de água com papel toalha e pesados. O teor de água foi determinado a partir da Equação 23.

$$\% \text{ umidade} = \frac{(m_f - m_i)}{m_i} \cdot 100 \quad \text{Equação 23}$$

Sendo: m_i = massa do filme antes do ensaio, (seco) (g)

m_f = massa do filme após o ensaio, (24h) (g)

4.2.2.3 *Análise espectroscópica na região do infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR)*

O ácido clorídrico, a solução de PA66/HCl e o filme de PA66 preparado com HCl como solvente foram analisados por FT-IR para avaliar o efeito do ácido na estrutura da PA 66. Para a análise do HCl concentrado (37-38%), foi colocada uma gota em uma cela de cloreto de sódio (NaCl). O mesmo procedimento foi adotado para analisar a solução de PA66/HCl, com concentração de 10 g de PA66 em 100 cm³ de HCl. A análise foi realizada no modo transmitância em um equipamento Nicolet IS10 - modelo Thermo Scientific, no intervalo de 4000 a 400 cm⁻¹, com resolução de 4 cm⁻¹.

4.2.2.4 *Análise Térmica*

A análise da PA66 por Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC) foi realizada no equipamento DSC-50 da Shimadzu. A PA66 (*pellets*) foi moída criogenicamente e seca em estufa (vácuo) a 90°C durante 2h. As membranas de PA66/HCl foram analisadas na forma de filmes. A massa das amostras analisadas foi de 10 mg com taxa de aquecimento e resfriamento de 10°C·min⁻¹ em atmosfera de nitrogênio a uma taxa de 50 mL·min⁻¹ (CHEVAL *et al.*, 2011). Os valores de entalpia de fusão (ΔH_f) e da temperatura de fusão (T_f) foram retirados das curvas geradas no segundo aquecimento. O grau de cristalinidade foi calculado a partir da Equação 24, adotando-se o valor de 196 J·g⁻¹ como a entalpia de fusão teórica da PA 66 100% cristalina (ΔH_f^0) (BRANDRUP & IMMERGUT, 1989).

$$X_c = 100 * \left(\frac{\Delta H_f}{\Delta H_f^0} \right) \quad \text{Equação 24}$$

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.2.2.5 *Difração de raios X (DRX)*

A técnica de difração de raios X (DRX) foi utilizada com o intuito de avaliar o grau de cristalinidade da PA66 pura.

Amostra do polímero foi moída criogenicamente, seca em estufa (vácuo) a 90°C por 2h e analisada no difratômetro de raios X, marca Shimadzu, modelo XRD – 6000, com radiação $\text{CuK}\alpha$, $\lambda=1,5406 \text{ \AA}$, passo de 0,05° e *range* 2 θ de 10 a 55° (HEDICKE *et al.*, 2005).

4.2.2.6 *Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)*

A análise de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) da superfície e da secção transversal das membranas na forma de filmes foi realizada em microscópio da Shimadzu modelo SSX 550, com o objetivo de identificar qual mecanismo de separação de fases (L–L ou S–L) ocorre. As amostras foram fraturadas em N₂ líquido à -196°C e metalizadas por meio de um *sputtering* com uma fina camada de ouro antes de sua caracterização.

4.2.3 *Preparação das soluções e técnicas para comprovar ser o sistema poliamida 66/ácido clorídrico uma solução verdadeira*

4.2.3.1 *Afinidade entre os componentes*

Para observar a afinidade entre os componentes, uma solução foi preparada a partir da pesagem de 20 g de poliamida 66 e colocada em um balão de fundo chato, ao qual foi adicionado 100 cm³ de ácido clorídrico (HCl), fechado com torneira de passagem, em temperatura ambiente controlada de 25±2°C e à pressão atmosférica (1 atm), sob agitação magnética durante 2h, como pode ser observado na Figura 26. O agitador magnético (Velp Scientifica) foi isolado com lã de vidro para evitar a transferência de calor por atrito, garantido a concentração da solução devido a volatilidade do solvente.

4 MATERIAIS E MÉTODOS



Figura 26 Ensaio de afinidade entre a PA66 e o HCl.

4.2.3.2 Formação espontânea

No intuito de comprovar, não ser necessário a utilização de calor ou de qualquer outra força externa para completa dissolução, uma solução foi preparada a partir da pesagem de 20 g de poliamida 66 e colocada em um reator dupla-camisa, ao qual foi adicionado 100 cm³ de ácido clorídrico (HCl). Na parte interna da dupla-camisa foi adaptado um termopar para conferir a temperatura do banho. Em contato com a solução, um termômetro media a temperatura da mesma durante o processo de dissolução. O sistema foi acoplado em um banho termostatizado (Modelo U2^o, da marca mlw), com temperatura de 25°C em ambiente com temperatura controlada a 25±2°C e à pressão atmosférica (1 atm), sob agitação magnética durante 2h. O agitador magnético foi isolado com lã de vidro para evitar transferência de calor por atrito (Figura 27 a).

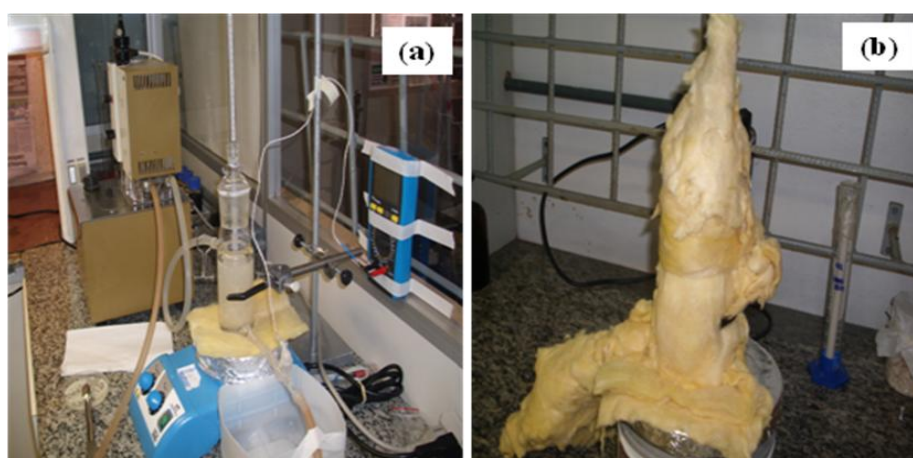


Figura 27 Ensaio de formação espontânea da solução de PA66/HCl: reator dupla-camisa contendo *pellets* de PA66 em HCl, conectado a um banho termostatizado e a um termopar (a), reator dupla-camisa contendo *pellets* de PA66 em HCl, com vácuo na dupla-camisa e isolado com lã de vidro (b).

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Esse experimento foi realizado também sob as mesmas condições, porém, com o sistema isolado com lã de vidro e com vácuo na dupla-camisa para evitar a transferência de calor entre o sistema e o ambiente, Figura 27 (b).

4.2.3.3 *Concentração constante no tempo*

Para averiguar a possibilidade de precipitação (separação de fases) da solução por temperatura, uma solução foi preparada como descrito na secção 4.2.3.1, e depois de 2h em agitação magnética, a solução foi congelada em nitrogênio líquido (-196°C), Figura 28 (a). Após congelada, a solução foi deixada em repouso em temperatura ambiente, controlada de $25\pm 2^{\circ}\text{C}$ e à pressão atmosférica (1 atm), e quando líquida novamente, colocada sob agitação, Figura 28 (b).

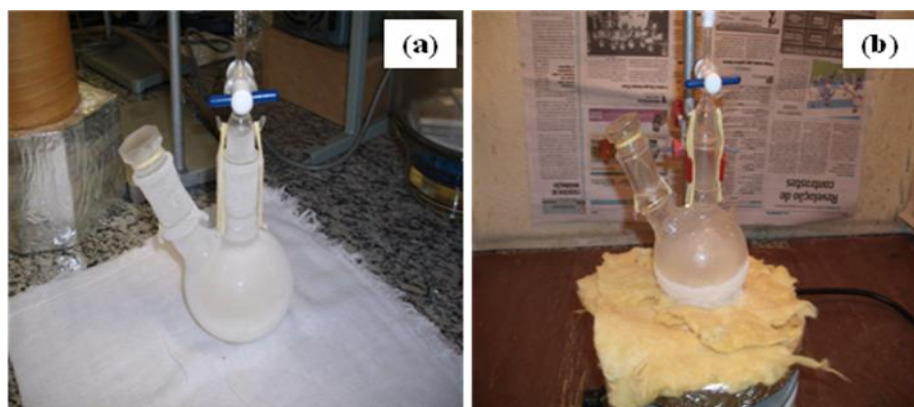


Figura 28 Ensaio da constância da concentração no tempo da solução de PA66/HCl: solução de PA66/HCl congelada em N_2 líquido (-196°C) (a); a mesma solução em agitação após o descongelamento (b).

Uma solução de PA66 em HCl preparada como descrito na secção 4.2.3.1, foi colocada em um reator dupla camisa, acoplado a um Frigomix (controlador de temperatura) da marca Ultrigel, à temperatura de -5°C , sob agitação magnética durante 2h, Figura 29 (a). Após esse tempo, a temperatura foi elevada a 96°C , Figura 29 (b), ainda sob agitação. Em ambos os experimentos, o agitador magnético estava isolado com lã de vidro para evitar transferência de calor.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

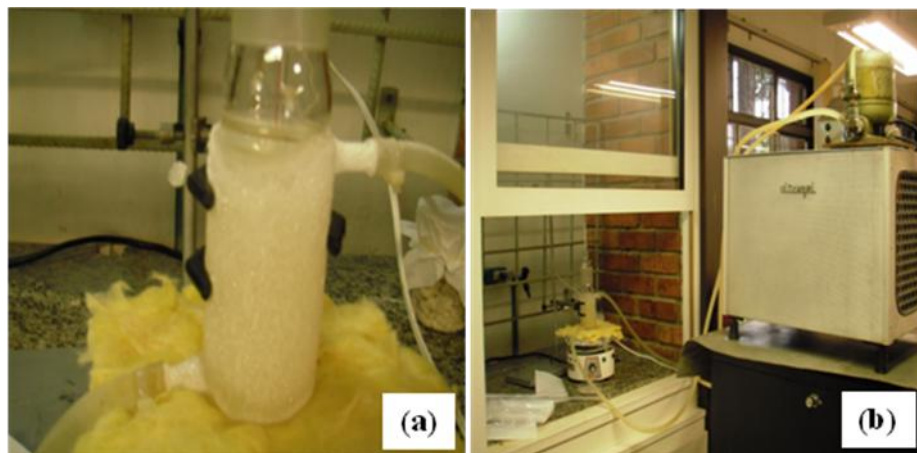


Figura 29 Ensaio da constância da concentração no tempo da solução de PA66/HCl: reator dupla-camisa contendo solução de PA66/HCl, com temperatura de -5°C (a), a mesma solução, elevando a temperatura a 96°C (b).

4.2.3.4 Homogeneidade

Uma alíquota de solução de PA66/HCl (preparada como descrito na secção 4.2.3.1), foi colocada em lamínula de vidro e analisada em Microscópio Óptico AxioScope A1 da Carl Zeiss, para analisar a presença de interface no interior da solução.

4.2.3.5 Determinação de grau de inchamento

Com o objetivo de determinar o grau de inchamento da PA66, foram colocados 100 cm^3 de solvente (HCl) em balão de fundo chato. Na boca do balão foi adaptado uma tela de poliéster com trama fechada o suficiente para permitir a passagem do vapor do solvente. Sobre a tela foi colocado alguns *pellets* de PA66, conforme Figura 30. O balão então, foi mantido em agitação magnética por 5h. O ensaio foi realizado em sala com temperatura ambiente controlada de $25\pm 2^{\circ}\text{C}$ e à pressão atmosférica (1 atm). Esse método foi adaptado de Tager (1978).

4 MATERIAIS E MÉTODOS



Figura 30 Ensaio de inchamento em balão contendo HCl e com alguns *pellets* de PA66 sobre tela de poliéster.

4.2.3.6 Determinação do parâmetro de interação não-solvente/solvente (g_{12})

O parâmetro de interação não-solvente/solvente foi determinado a partir de soluções com concentração de 5, 10, 15, 20, 25 e 30g de PA66 em HCl e 5, 10, 15, 20, 25 e 30g de PA66 em FA, preparadas sob agitação magnética por 2h em ambiente com temperatura controla de $25\pm 2^{\circ}C$. Água destilada (não-solvente) foi adicionada lentamente à solução com o auxílio de uma bureta (com precisão de $\pm 0,05$ mL), até a solução atingir o ponto de névoa (*cloud point*). Para o sistema H_2O/FA dados de equilíbrio líquido-vapor estão disponíveis na literatura, porém, não são encontrados para o sistema H_2O/HCl . Então, a partir das quantidades entre não-solvente/solvente adicionadas nas diferentes soluções, utilizou-se o *software Aspen Plus 7.3* para estimar valores de equilíbrio líquido-vapor pelo método UNIFAC (*universal quasi-chemical functional group activity coefficient*) a ambos os sistemas (HCl e FA). O *software* determinou ΔG_m para os sistemas e g_{12} foi então calculado.

4.2.3.7 Determinação do parâmetro de interação não-solvente/polímero (χ_{13})

O parâmetro de interação não-solvente/polímero foi determinado por medidas de inchamento (*swelling*) no equilíbrio de acordo com Mulder (2003) e Barzin & Sadatnia (2007). Foram preparados filmes de PA66 de $100\times 100\times 1$ mm, prensados à 6 toneladas por

4 MATERIAIS E MÉTODOS

5 min, a $270\pm 2^\circ\text{C}$. As amostras foram secas em estufa à 110°C por 24h. Após, as amostras foram colocadas em Bécker contendo água destilada e mantidas submersas, em sala com temperatura controlada de $25\pm 2^\circ\text{C}$. A cada dois dias, as amostras foram retiradas da água, o excesso de água eliminado com papel toalha e pesadas. Esse procedimento foi repetido até que nenhuma diferença significativa na massa fosse observada entre as pesagens. O parâmetro de interação não-solvente/polímero foi então calculado a partir da Equação 22.

4.2.3.8 *Preparação das soluções para determinação do parâmetro de interação solvente/polímero (χ_{23})*

- **Medidas de pressão de vapor**

As medidas de vapor/solvente em equilíbrio das soluções e dos solventes puros não podem ser determinadas por métodos convencionais, pelo fato dos solventes serem ácidos. Assim, com base em métodos experimentais citados pelo Handbook of Solvents (2001), que usa equilíbrio de vapor-líquido, os seguintes métodos foram usados como referência: (a) medidas da pressão de vapor absoluta, (b) medidas da pressão de vapor diferencial, (c) “*isopiestic sorption/desorption methods*”, isto é, sorção gravimétrica, sorção piezoelétrica ou destilação isotérmica. Uma adaptação desses métodos foi utilizado para a determinação das pressões de vapor.

As soluções de poliamida 66 (PA66) foram preparadas a partir das seguintes massas: 5, 10, 15, 20, 25 e 30 g. Essas massas de polímero foram dissolvidas separadamente em 100 cm^3 de HCl . As mesmas quantidades em massa de PA66 foram empregadas na preparação de soluções em 100 cm^3 de ácido fórmico (FA) ($\text{g}/100\text{ cm}^3$) (6 soluções). As soluções foram preparadas tal como mostrado na Figura 31, em balão de fundo chato, fechado com torneira de passagem para avolumar a evaporação do solvente, em temperatura ambiente controlada de $25\pm 2^\circ\text{C}$ e à pressão atmosférica (1 atm), sob agitação magnética durante 2h para posterior remoção da fase de vapor. Após, foi adaptado uma seringa à torneira de passagem, removendo completamente o vapor sobre a solução presente no balão de fundo chato. Esse procedimento foi realizado para todas as concentrações trabalhadas em HCl e FA, e para os solventes puros.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

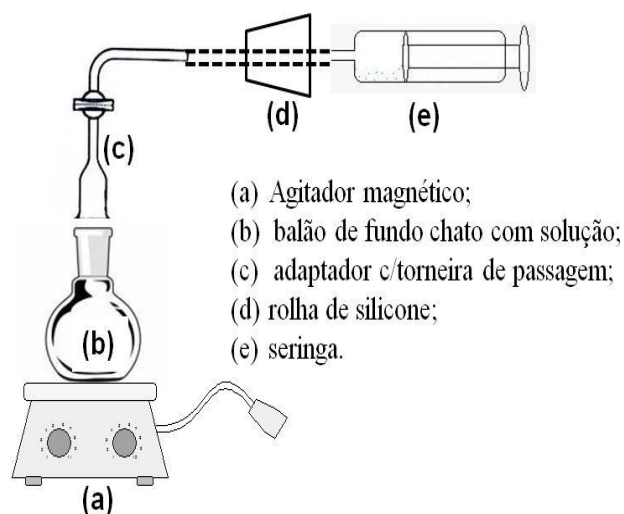


Figura 31 Aparato experimental para a preparação das soluções de poliamida 66 com posterior remoção da fase vapor (HCl e FA).

As soluções de hidróxido de sódio de concentrações $0,09746 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ e $0,01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ foram preparadas e padronizadas com solução de biftalato de sódio $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ por titulação (SKOOG *et al.*, 2004) e usadas como titulante na determinação da pressão de vapor nas soluções de PA66 e dos solventes puros.

A Figura 32 mostra que o vapor removido (Figura 31) foi borbulhado em água ultrapura Milli-Q, sob agitação magnética durante 10 minutos. Após a solução resultante foi titulada com solução de NaOH $0,09746 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ para as soluções onde o HCl foi usado como solvente e NaOH $0,01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ para soluções com FA.

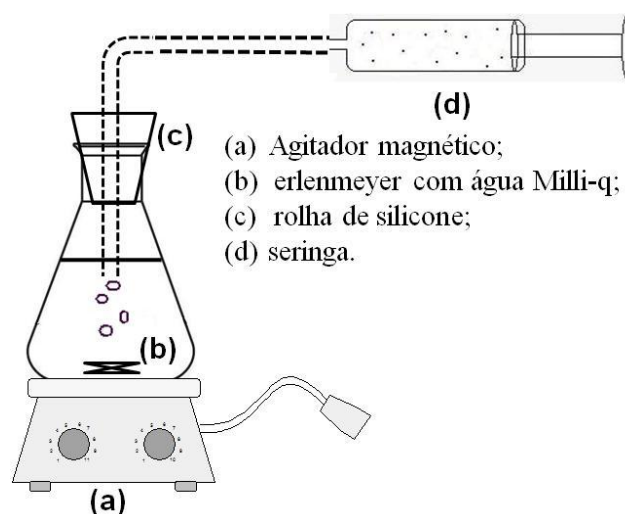


Figura 32 Esquema experimental de borbulhamento da fase vapor removida das soluções poliméricas e solventes em água ultrapura Milli-Q.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Foram estabelecidas as relações estequiométricas quantificando-se a concentração molar (n_1) do solvente na fase de vapor. Usando a equação de gás ideal ($P \cdot V = n \cdot R \cdot T$) foi determinada a pressão de vapor nas soluções, bem como as dos solventes puros. Com os valores encontrados, foi calculado a atividade dos solventes e o parâmetro de interação solvente/polímero – χ_{23} – para todas as concentrações.

- **Determinação da linha binodal ou curva do *cloud point***

O *cloud point curve* ou curva do ponto de névoa foi determinado pelo método de titulação (BARZIN & SADATNIA, 2007). Para isso, soluções com concentração de 5, 10, 15, 20, 25 e 30g de PA66 em HCl e 5, 10, 15, 20, 25 e 30g de PA66 em FA foram preparadas, sob agitação magnética por 2h em ambiente com temperatura controlada de $25 \pm 2^\circ\text{C}$. Água destilada (não-solvente) foi adicionada lentamente à solução com o auxílio de uma bureta (com precisão de $\pm 0,05$ mL), até a solução passar de clara para turva. Após o primeiro sinal de turbidez, a adição de não-solvente foi descontinuada e a solução permaneceu sob agitação por mais 30 min para verificar se a turbidez se mantinha ou se a solução tornava-se clara novamente. Caso a solução continuasse clara, mais água seria adicionada. A composição da curva do ponto de névoa foi então determinada pela quantidade de não-solvente/solvente/polímero.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Poliamida 66

Os resultados apresentados a seguir correspondem a caracterização da poliamida 66, bem como o seu comportamento em solução e relacionam a interação dos componentes da solução com a morfologia dos filmes obtidos pelo método de inversão de fases (IF).

5.1.1 Determinação da massa molar viscosimétrica média (M_v) e do raio viscosimétrico (R_v) da poliamida 66

A massa molar do polímero foi determinada por viscosimetria. A viscosidade intrínseca está diretamente relacionada com a massa molar de modo que quanto maior a viscosidade maior será a massa molar. A relação é dada pela Equação 2 de Mark-Kuhn-Houwink-Sakurada.

$$[\eta] = K \cdot (M_v)^\alpha$$

Sendo: $[\eta]$ é a viscosidade intrínseca; M_v é a massa molar; $K = 35,3 \times 10^{-3} \text{ mL} \cdot \text{g}^{-1}$ é a constante para o par poliamida 66/ácido fórmico (polímero/solvente) (PA66/FA) em particular, a uma dada temperatura (25°C) e $\alpha = 0,786$ é uma função da forma da molécula do polímero em solução (CHENG *et al.*, 1994; BRANDRUP & IMMERGUT, 1989).

A partir dos tempos de escoamento do solvente e da solução em viscosímetro de nível suspenso do tipo Ubbelohde, calculou-se a viscosidade relativa da solução, pela Equação 25, que é a viscosidade em relação ao solvente puro.

$$\eta_{rel} = \frac{\eta}{\eta_0} = \frac{t}{t_0} \quad \text{Equação 25}$$

Sendo: t o tempo de escoamento da solução e t_0 é o tempo de escoamento do solvente. A partir da Equação 26 foi calculada a viscosidade específica.

$$\eta_{esp} = \eta_{rel} - 1 = \frac{t - t_0}{t_0} \quad \text{Equação 26}$$

Para a determinação da viscosidade intrínseca foram calculadas as viscosidades específica reduzida pela Equação 27 e a inerente a partir da Equação 28.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

$$\eta_{\text{espred.}} = \frac{\eta_{\text{esp}}}{c} \quad \text{Equação 27}$$

$$\eta_{\text{iner}} = \frac{\ln \eta_{\text{rel}}}{c} \quad \text{Equação 28}$$

A Tabela 4 mostra os valores das viscosidades obtidas em ácido fórmico (90%) em diferentes concentrações de PA66.

Tabela 4 Viscosidades em diferentes concentrações de PA66/FA

Viscosidade	C = 0,278	C = 0,312	C = 0,357	C = 0,417	C = 0,5
Viscosidade relativa ($\eta_{\text{rel.}}$)	1,16	1,18	1,20	1,24	1,29
Viscosidade específica ($\eta_{\text{esp.}}$)	0,16	0,18	0,20	0,24	0,29
Viscosidade específica reduzida ($\eta_{\text{esp. red.}}$) ($\text{dL}\cdot\text{g}^{-1}$)	0,56	0,57	0,57	0,58	0,58
Viscosidade inerente ($\eta_{\text{iner.}}$) ($\text{dL}\cdot\text{g}^{-1}$)	0,52	0,52	0,52	0,52	0,51

$$C = \text{g}\cdot\text{dL}^{-1}$$

Equações empíricas são utilizadas para determinação da viscosidade intrínseca $[\eta]$, como: equação de Huggins, de Kraemer, de Schulz-Blaschke e Martin (BIANCHI *et al.*,2012). Nesse trabalho os dados experimentais das viscosidades, foram tratados utilizando o algoritmo de Levenberg-Marquardt (LEVENBERG, 1944; MARQUARDT, 1963; BIANCHI *et al.*,2012) e utilizadas as equações de Huggins (Equação 29) e de Kraemer (Equação 30).

$$\frac{\eta_{\text{sp}}}{c} = [\eta] + K'[\eta]^2 c \quad \text{Equação 29}$$

$$\frac{\ln \eta_r}{c} = [\eta] + K''[\eta]^2 c \quad \text{Equação 30}$$

Sendo: K' e K'' constantes para um determinado polímero a uma determinada temperatura e solvente.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 33 apresenta os resultados da viscosidade específica reduzida ($\eta_{\text{esp. red.}}$) e da viscosidade inerente ($\eta_{\text{iner.}}$) extrapoladas, onde ambas as retas fornecem um único intercepto, que corresponde à viscosidade intrínseca ($[\eta] = 0,555 \text{ dL}\cdot\text{g}^{-1}$), ou seja, a viscosidade à concentração zero.

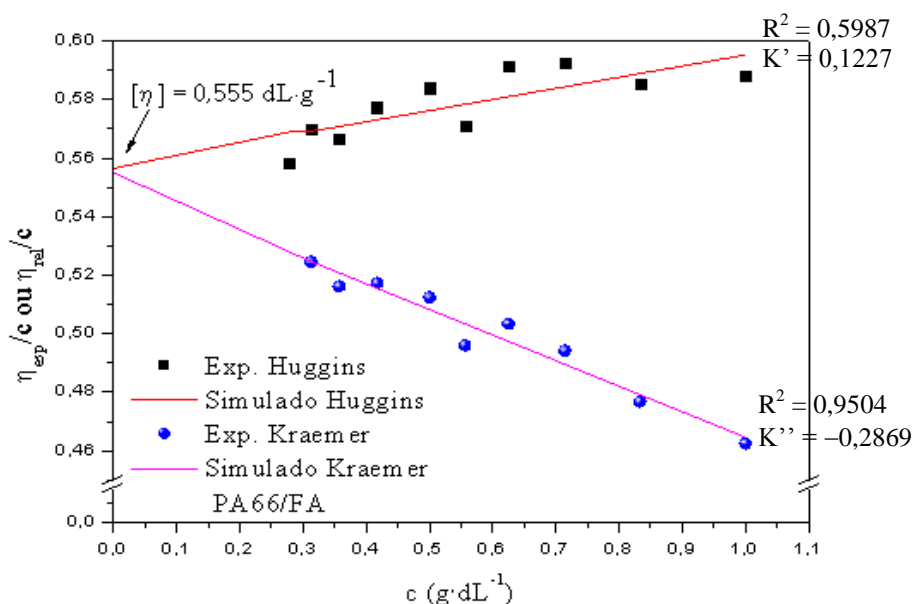


Figura 33 Relação entre a $\eta_{\text{esp. red.}} \times c$ e $\eta_{\text{iner.}} \times c$ extrapolando para uma concentração igual a zero, obtendo o valor da viscosidade intrínseca $[\eta]$ para a PA66 em ácido fórmico 90%.

Empregando-se a equação (02) de Mark-Kuhn-Houwink-Sakurada determinou-se a massa molar viscosimétrica média da PA66 em ácido fórmico (90%), sendo aproximadamente $11.600 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$. De acordo com Flory (1953), quando o valor do coeficiente α é $0,5 < \alpha < 0,8$, indica que o FA é um bom solvente, e as moléculas do polímero são flexíveis e expandem. Essa equação é recomendada para uma faixa de massa molar entre $1180 \leq M_v \leq 115000$, portanto o valor de M_v encontrado está de acordo com a equação de Mark-Kuhn-Houwink-Sakurada. O valor da viscosidade intrínseca para o sistema binário PA66/FA está de acordo com o trabalho realizado por Taylor (1947) para vinte e cinco tipos diferentes de PA, porém, para o sistema binário PA66/HCl, não foram encontrados dados de K e α disponíveis na literatura.

A Tabela 5 mostra os valores das viscosidades da PA66 em ácido clorídrico (37-38%) em diferentes concentrações.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Tabela 5 Viscosidades em diferentes concentrações de PA66/HCl

Viscosidade	C = 0,278	C = 0,312	C = 0,357	C=0,417	C = 0,5
Viscosidade relativa ($\eta_{rel.}$)	1,06	1,08	1,09	1,11	1,14
Viscosidade específica ($\eta_{esp.}$)	0,06	0,08	0,09	0,11	0,14
Viscosidade específica reduzida ($\eta_{esp. red.}$) ($dL \cdot g^{-1}$)	0,23	0,25	0,26	0,26	0,28
Viscosidade inerente ($\eta_{iner.}$) ($dL \cdot g^{-1}$)	0,22	0,24	0,25	0,25	0,26

$C = g \cdot dL^{-1}$

A Figura 34 apresenta os valores da viscosidade intrínseca da solução de PA66 em HCl (37-38%) com $[\eta] = 0,185 dL \cdot g^{-1}$.

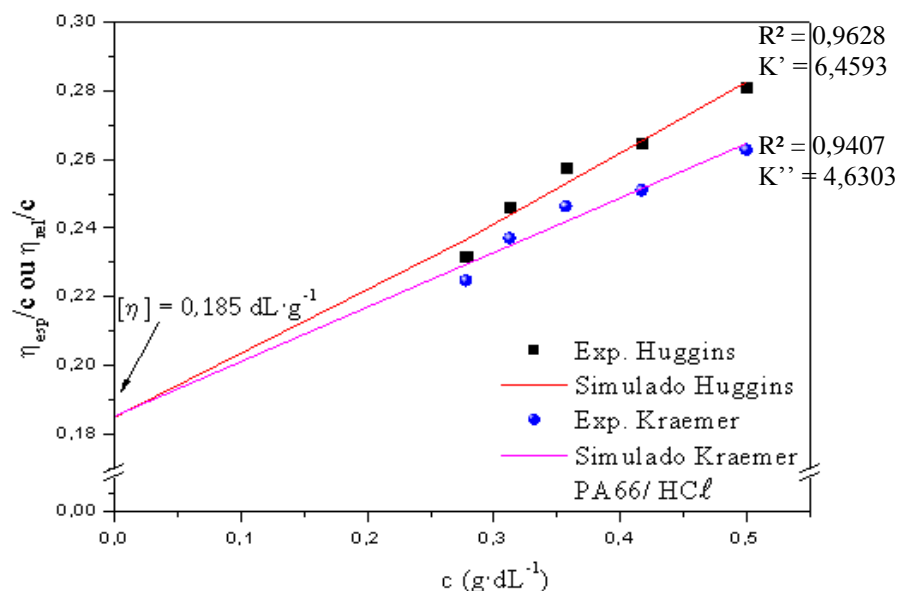


Figura 34 Relação entre a $\eta_{esp. red.} \times c$ e $\eta_{iner.} \times c$ extrapolando para uma concentração igual a zero, obtendo o valor da viscosidade intrínseca $[\eta]$ para a PA66 em ácido clorídrico 37-38%.

O comportamento para as viscosidades relativa, específica e reduzida de soluções poliméricas diluídas descritas por Tager (1978), pode ser observado em ambos os sistemas (PA66/FA e PA66/HCl), ou seja, a viscosidade aumenta com o aumento da concentração de polímero. Comparando os sistemas (polímero/solvente), todas as viscosidades apresentam

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

valores maiores para PA66/FA em relação a PA66/HCl. Cheng *et al.* (1994) verificaram que poliamidas interagem fortemente com ácidos como: ácido sulfúrico, ácido clorídrico e ácido fórmico, e que a dissolução desse polímero está associada com a protonação do grupo amida. Segundo os autores, soluções desses ácidos com poliamidas alifáticas exibem um comportamento de viscosidade similar aos polieletrólitos.

Para Tager (1978), quando um polímero que apresenta grupos doadores e receptores de prótons, como é o caso da PA66, entra em contato com solvente de característica doador ou receptor, ocorrem ligações de hidrogênio, proporcionando expansão do novelo molecular do polímero, aumentando a viscosidade (Figura 35 a). No entanto, no sistema PA66/HCl, não ocorrem ligações de hidrogênio, que resulta em menores valores de viscosidade intrínseca, provavelmente devido a repulsão entre as cargas negativas do grupo amida da PA66 e a carga negativa do ânion cloreto do HCl, pois as moléculas do polímero se comportam como uma partícula esférica rígida, reduzindo assim, a viscosidade da solução (Figura 35 b). Os baixos valores encontrados para as viscosidades das soluções de PA66 em HCl, podem ser explicados também pela presença de água na solução, uma vez que o HCl utilizado tem concentração de 37-38%. Como o volume de solvente nas soluções não foi alterado, conseqüentemente a quantidade de água para todas as concentrações das soluções poliméricas foi a mesma (no sistema PA66/HCl), então, pode ser observado que o valor para todas as viscosidades foram praticamente a metade dos valores encontrados para o sistema PA66/FA.

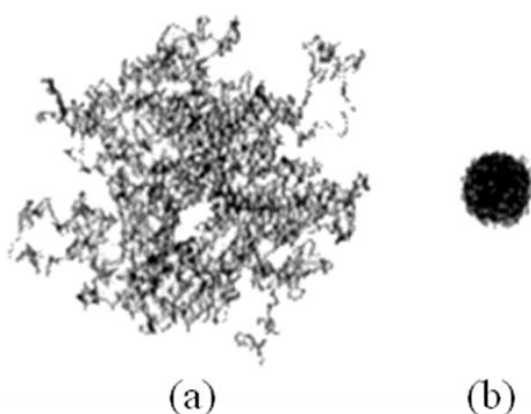


Figura 35 Representação esquemática de um novelo molecular expandido num bom solvente (a), modelo de uma molécula de polímero como uma esfera rígida (b) (TERAOKA, 2002).

Segundo Teraoka (2002), a viscosidade intrínseca de um polímero em solução relaciona-se com propriedades da cadeia da macromolécula, em particular o seu tamanho ou

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

volume hidrodinâmico. Assumindo que as moléculas de polímero, com uma dada massa molar, estão completamente separadas umas das outras pelo solvente, o volume hidrodinâmico dependerá de uma série de fatores: interações polímero-solvente, interações polímero-polímero, ramificações de cadeia, efeitos conformacionais resultantes da polaridade ou do impedimento estereoquímico de grupos substituintes.

Einstein (1906) em seu trabalho sobre o movimento Browniano mostrou que a viscosidade de partículas rígidas em suspensões pode ser descrita pela Equação 31.

$$\eta = \eta_0(1 + 2,5\varphi + \dots) \quad \text{Equação 31}$$

Sendo: φ é a fração volumétrica de partículas no volume total da solução. Convertendo φ em termos de unidade de concentração, é possível chegar a uma expressão que relaciona a viscosidade intrínseca, massa molar e o raio viscosimétrico da molécula (LEWIS *et al.*, 1991). A partir do uso da Equação 32, foi possível estimar o raio viscosimétrico médio (R_v) da molécula de PA66 em ácido clorídrico e em ácido fórmico, como mostra a Tabela 6.

$$[\eta]M = \frac{10\pi N_A R_v^3}{3} \quad \text{Equação 32}$$

Tabela 6 Medida do raio viscosimétrico médio (R_v) a partir da viscosidade intrínseca $[\eta]$

Solvente	$[\eta]^*$	R_v (nm)
FA 90%	0,555	$\approx 100,7$
HCl 37-38%	0,185	$\approx 69,4$

*Média determinada pelas equações de Huggins e Kraemer

O raio viscosimétrico (R_v) da molécula de PA66 em HCl é aproximadamente 30% menor do que quando comparado com FA. Estes resultados podem estar relacionados com presença de água no HCl que em outras palavras, muda o parâmetro de interação polímero/solvente.

Para uma molécula linear, o raio hidrodinâmico (R_H) é proporcional ao raio de giro. Para partículas perfeitamente esféricas o raio hidrodinâmico é igual ao Raio de Stokes (R_S) (TERAOKA, 2002), como se pode observar na Figura 36.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

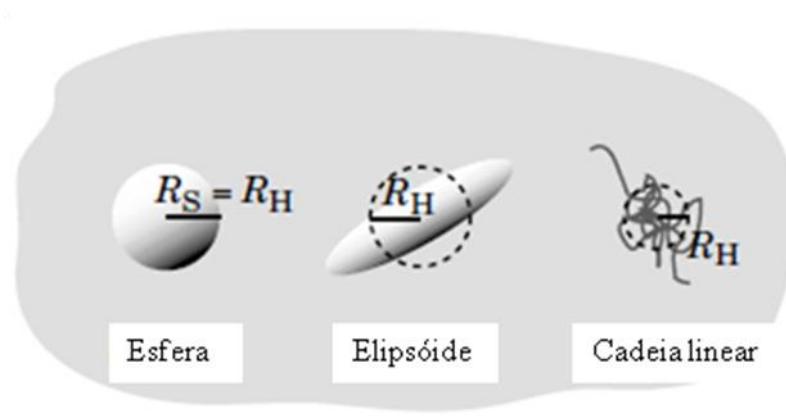


Figura 36 Para o movimento do centro de massa, um elipsóide, com um raio hidrodinâmico (R_H) recebe o mesmo atrito que o de uma esfera de raio R_H faz. Do mesmo modo, uma cadeia linear com um raio R_H difunde com o mesmo coeficiente de difusão que a esfera de raio R_H (TERAOKA, 2002).

De acordo com Kools (1998), o conhecimento da viscosidade pode ser aplicado em vários aspectos na formação de membrana. Por exemplo, quando membranas de fibras ocas são preparadas, a baixa viscosidade da solução formará fibras irregulares, enquanto que a viscosidade muito elevada promoverá uma queda de pressão na fieira. Na formação de membranas planas a viscosidade da solução tem influência direta na formação da camada densa. Soluções com baixa viscosidade formarão membranas com camada densa delgada e vice-versa.

5.1.2 Determinação de absorção de água pela PA66

Para quantificar o teor de água absorvida pela PA66, adaptou-se a norma ASTM D570-98 (2010)^{e1}, e por meio da Equação 23 o percentual calculado foi de 1,9% (m/m).

A poliamida é um material com característica hidrofílica, absorvendo água do ambiente formando ligações de hidrogênio. Segundo Kohan (1995), a PA66 pura pode absorver até 8,5% do seu peso quando imerso em água e até 2,5% em um ambiente com 50% de umidade relativa. Le Huy & Rault (1994), também encontraram o valor de 2,5%, mas para uma umidade relativa de 100%. Brandrup & Immergut (1989), citam o valor de 1,2% para absorção de água pela PA66 da marca Zytel, também realizada de acordo com a norma ASTM D570 e concluíram que membranas produzidas com polímeros hidrofílicos favorecem a permeabilidade. Portanto, o valor de 1,9% (m/m) de absorção de água para a PA66 utilizada está de acordo com os valores citados pela literatura.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1.3 Análise de espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR)

Bulte *et al.* (1996), Shih *et al.* (2005) e Lin *et al.* (2006), são alguns dos autores que descrevem a preparação de membranas de poliamida por inversão de fases (IF) utilizando ácido fórmico como solvente. Apenas alguns trabalhos sobre a preparação de membranas por IF utilizando o ácido clorídrico como solvente são encontrados na literatura (YAO *et al.*, 1988; ZENI *et al.*, 2008). A fim de verificar se a estrutura da PA 66 foi mantida com o uso do HCl como solvente, foram realizadas análises por espectroscopia de infravermelho do solvente, da solução de PA66 em HCl, da PA66 pura e do filme.

Na Figura 37 são mostrados os espectros de infravermelho do *pellet* da PA66 e do filme de PA66/ HCl.

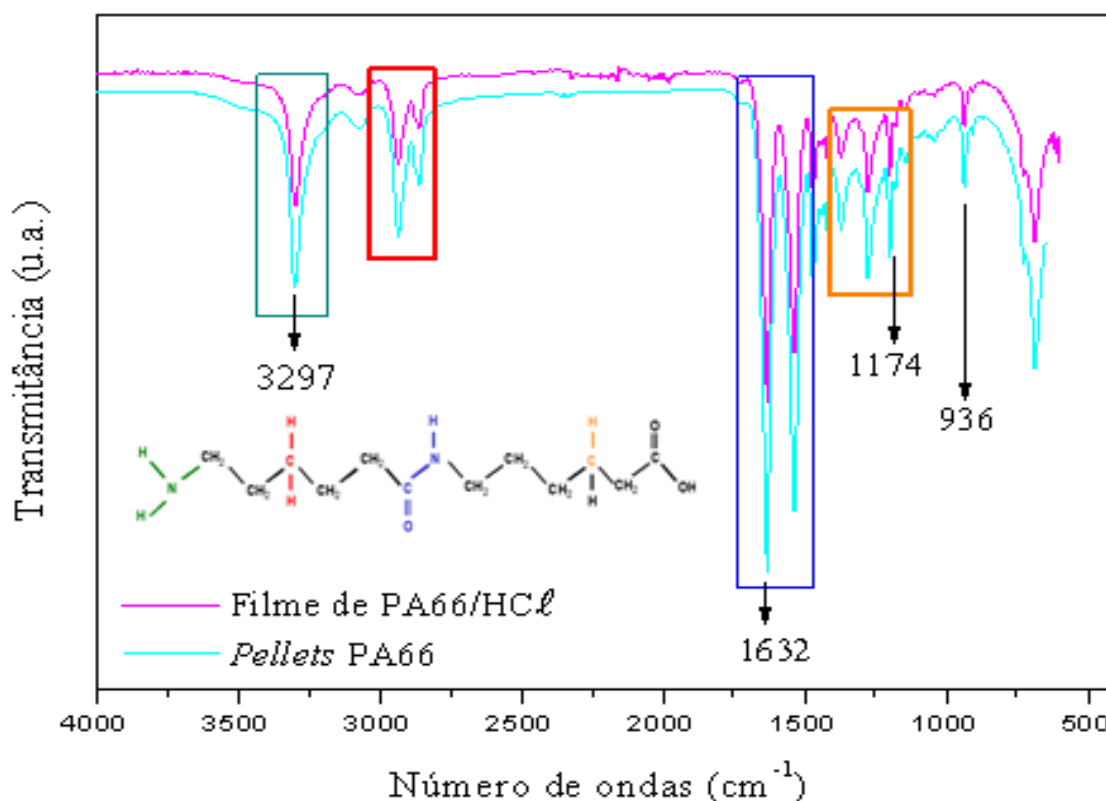


Figura 37 Espectro de infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR) do *pellet* de PA66 e do filme de PA66/HCl, e a qual parte da estrutura do monômero da PA correspondem às bandas destacadas.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

O filme de poliamida não sofreu alterações em sua estrutura, como mostra o espectro (Figura 37), observado a partir de suas bandas características tais como, N–H em 3297 cm^{-1} e C=O em 1632 cm^{-1} . Esses resultados são descritos por Al-Rawajfeh (2005), Lin *et al.* (2006), Zeni *et al.* (2008), onde membranas de PA 66 foram preparadas usando HCl como solvente. Vasanthan & Salem (2000) atribuíram a banda de 936 cm^{-1} a fase cristalina e também a conformação *trans* da fase cristalina e amorfa. E bandas entre 1144 e 1180 cm^{-1} à fase amorfa, ambas as bandas aparecem no espectro da PA66 e do filme apresentado.

A Figura 38 apresenta o espectro dos filmes de PA66 preparados com ácido fórmico e com ácido clorídrico por inversão de fases, e pode-se observar que não ocorreu nenhuma alteração significativa na estrutura da PA66, ou seja, a técnica de IF é eficiente na remoção do solvente. Mesmo resultado foi obtido por Poletto (2010) em seu trabalho.

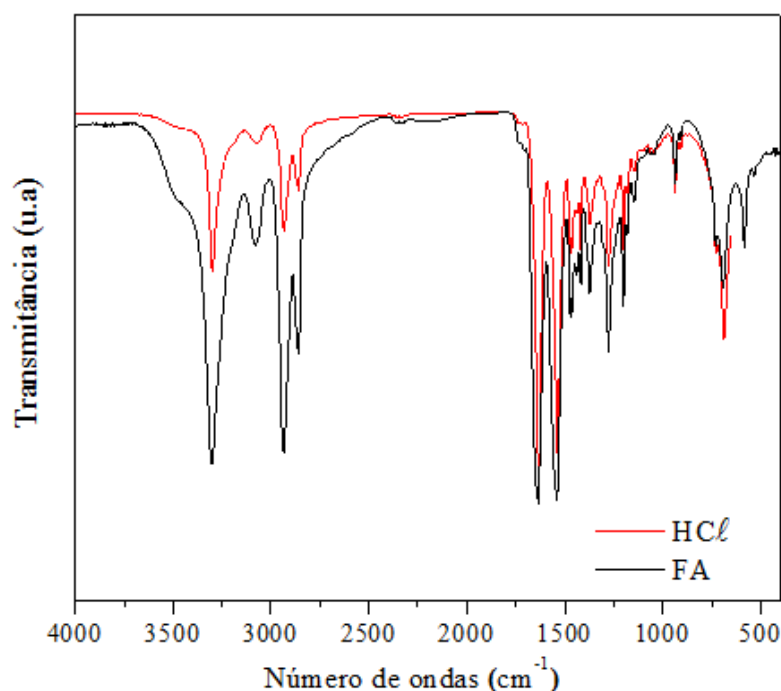


Figura 38 Espectro de FT-IR dos filmes de PA66 preparados em FA e HCl pela técnica de inversão de fases (IF).

O espectro do HCl (solvente) se sobrepõe ao espectro realizado da PA66 em solução, não mostrando as bandas características da poliamida, provavelmente devido à grande quantidade de água presente no solvente.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1.4 Análise Térmica – Calorimetria diferencial de varredura (DSC)

Esta técnica permitiu investigar alterações no grau de cristalinidade, nos valores da entalpia de fusão (ΔH_f) e nas temperaturas de fusão (T_f) da PA66 e das membranas, em função dos solventes, ácido fórmico e ácido clorídrico.

Na Figura 39 um único evento de fusão é observado entre 250-265°C para ambas as amostras, faixa de temperatura típica de fusão de poliamidas. Na curva de DSC da PA66 pode ser observado um discreto evento de pré-cristalização (~250 °C) conforme Liu *et al.* (2004), o qual não aparece nos filmes, provavelmente em função da organização estrutural por ação dos solventes.

A Figura 39 apresenta as curvas de DSC para a PA66 (*pellets*) e para os filmes de PA66 em HCl e em FA.

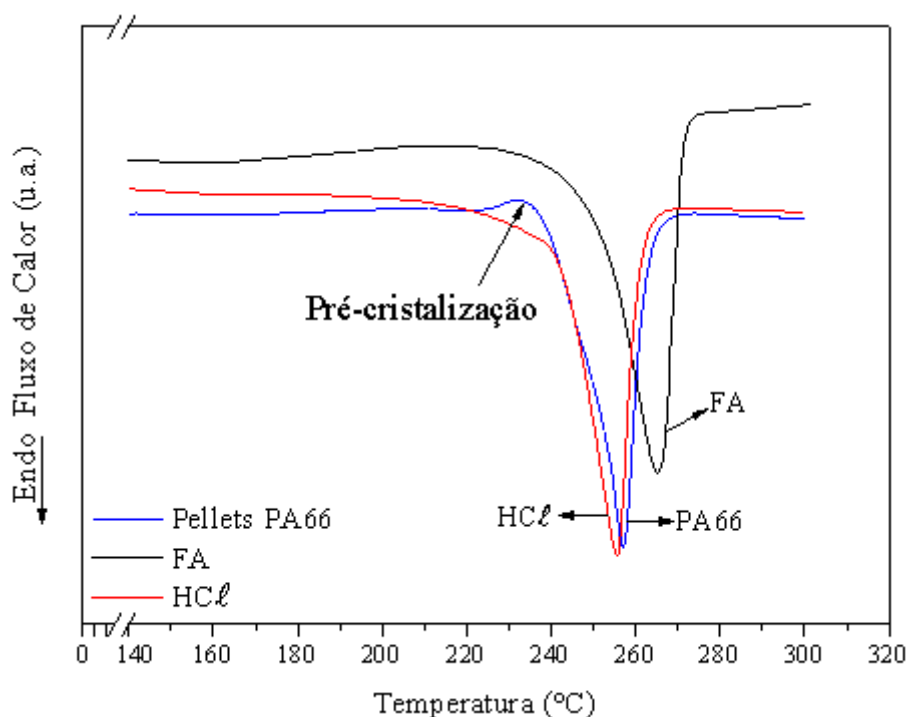


Figura 39 Curvas de DSC para a poliamida 66 e para os filmes de PA66 em HCl e em FA.

O comportamento térmico da PA66 e dos filmes preparados em HCl e FA foram analisados. A Tabela 7 apresenta os resultados obtidos para a temperatura de fusão cristalina (T_f), entalpia de fusão (ΔH_f), bem como o valor calculado para o grau de cristalinidade (X_c).

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Tabela 7 Características térmicas e grau de cristalinidade da PA66 e dos filmes de PA66

Filmes/Polímero	T _f (°C)	ΔH _f (J·g ⁻¹)	X _c (%)
PA66	256,80	68,86	35
PA66/FA	265,20	88,78	45
PA66/HCl	255,51	69,72	35

A Tabela 7 mostra que não houve alteração no comportamento térmico do filme de PA66/HCl em relação à PA66 pura, mantendo a temperatura de fusão cristalina e o grau de cristalinidade. O comportamento térmico do filme de PA66/FA alterou, a temperatura de fusão passou de 256°C para 265°C e o grau de cristalinidade aumentou de 35 para 45% em relação a PA66 pura. Segundo Mulder (2003) e Canevarollo (2010), todo e qualquer fator que aumente as forças intermoleculares aumentará a T_f do polímero, neste caso se justifica em função da formação de ligações de hidrogênio entre a PA66 e o FA.

Do mesmo modo que os resultados obtidos por Poletto (2010), a análise de DSC comprovou que o HCl agiu somente como solvente, não atacando ou alterando a estrutura da PA66, que manteve suas características de fusão.

Brandrup & Immergut (1989) afirmam que em membranas de separação, a cristalinidade de um polímero semicristalino reduz significativamente a permeabilidade em comparação com o valor do correspondente polímero amorfo, ou seja, quanto maior o grau de cristalinidade, menor permeabilidade.

5.1.5 Difração de raios X (DRX)

A técnica de difração de raios X foi utilizada com o intuito de avaliar o grau de cristalinidade da PA66.

A PA66 semicristalina é considerada como um sistema de duas fases, consistindo de regiões cristalinas e amorfas e, segundo a literatura tem um grau de cristalinidade entre 30-45% (ELZEIN *et al.*, 2002; HEDICKE *et al.*, 2006; LIN *et al.*, 2006).

A Figura 40 mostra o difratograma da PA66 bem como o cálculo do grau da cristalinidade que foi de 43,74%.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

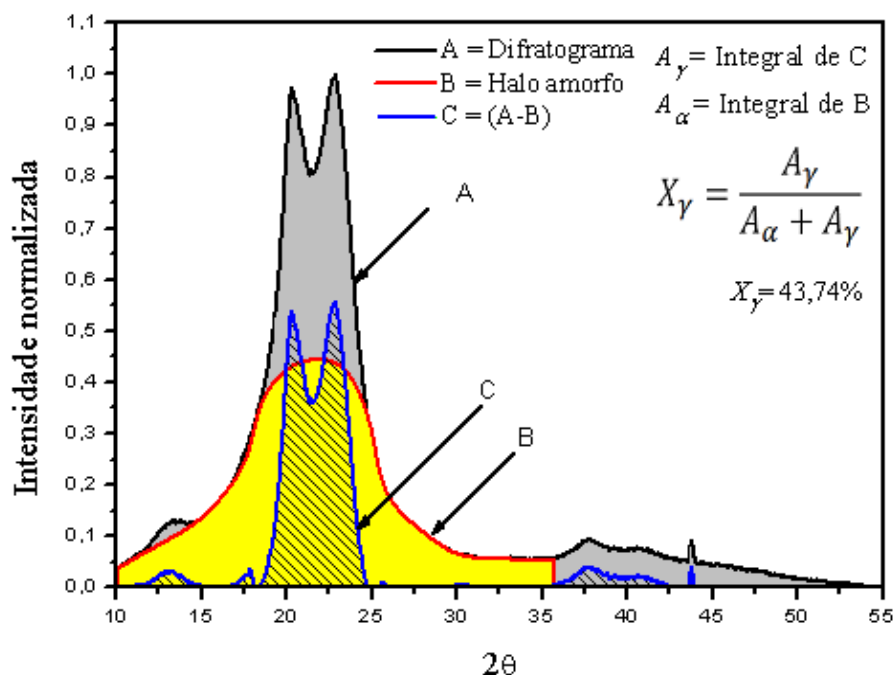


Figura 40 Difratograma de raios X da PA66.

A quantificação do grau de cristalinidade foi realizada por meio do ajuste de curvas teóricas comparadas às geradas na análise de DRX, com o auxílio de programas computacionais (OriginPro 8) para ajustes matemáticos. Foi possível obter, dos parâmetros fornecidos, as áreas sob as curvas correspondentes às frações cristalina e amorfa, que correspondem à integração das intensidades espalhadas destas frações. Assim, a cristalinidade aparente da PA66 pode ser determinada segundo a equação que consta na Figura 40.

A forma cristalina estável da PA66 à temperatura ambiente é a forma α -cristalina. No entanto, a forma γ -cristalina, também pode co-existir com a forma α -cristalina, dependendo das condições de processamento (CHEVAL *et al.*, 2011).

A Figura 41 mostra o DRX padrão da PA66 pura, exibindo dois picos de difração de forte intensidade: a $2\theta = 20,19^\circ$ (α_1) e $23,8^\circ$ (α_2) correspondendo aos planos cristalinos (100) e (010) (110) de PA66 do tipo α orientados em uma célula unitária triclinica. Além disso, um pico menor a $13,4^\circ$, pode ser associado ao plano cristalino (002) da estrutura γ .

Ainda de acordo com Mark (1999), dois pronunciados picos compõem o difratograma da PA66, os quais aparecem em $2\theta = 38,12^\circ$ que correspondem aos planos (110) (210) e $2\theta = 49,70^\circ$ que correspondem aos planos (020) (220), ambos referentes à estrutura α -cristalina.

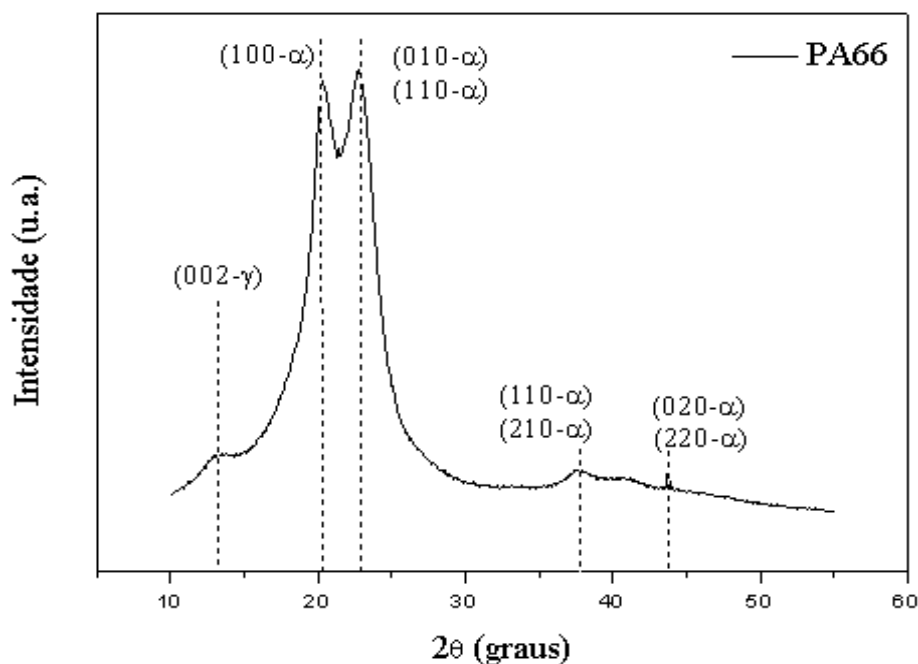


Figura 41 Padrão de difração de raios-X da PA66 com os devidos planos.

Sengupta *et al.* (2005) e Shih *et al.* (2005), Hedicke *et al.* (2006), Lin *et al.* (2006) e Cheval *et al.* (2011) realizaram em seus trabalhos, a caracterização da PA66, e apresentaram valores semelhantes aos encontrados neste trabalho. Portanto, embora se trate de um polímero comercial, apresenta todas as características de poliamida encontrada na literatura, inclusive o grau de cristalização (30-45%).

5.1.6 Análise morfológica por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) de filmes de PA66

A superfície superior e a seção transversal dos filmes de PA66 foram analisadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV), para identificação do mecanismo de separação de fases que ocorreu durante a formação da estrutura da membrana, se por processo de separação sólido-líquido (S-L) e/ou processo de separação líquido-líquido (L-L) (REUVERS, 1987; BULTE *et al.*, 1993).

De acordo com Mulder (2003) a técnica mais simples para distinguir entre a separação instantânea ($t < 1$ segundo) e o início da separação com atraso de um processo de separação líquido-líquido (L-L), é por observação visual. Quando uma solução polimérica em placa de vidro é imersa em um banho não-solvente e o filme solta-se imediatamente da placa

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

e não é mais transparente, ocorre um processo de separação instantânea. Por outro lado, quando um determinado período de tempo é necessário para que o filme solte-se da placa e se torne opaco, o início da separação com atraso de um processo de separação líquido-líquido (L-L), ocorre.

Quando filmes de PA66 em FA foram imersos em água, entre 7 e 10 segundos, os filmes tornaram-se opacos e soltaram-se das placas, indicando um processo de separação líquido-líquido com atraso.

Na preparação de filmes de PA66 em HCl foi introduzida uma etapa de evaporação do solvente, por 60 min. Durante a evaporação a película tornou-se turva indicando o início da separação de fases. Após a placa de vidro foi imersa em banho de precipitação levando de 7 a 10 segundos para completar o processo de separação de fases, indicando um processo de separação líquido-líquido com atraso. Segundo Mulder (2003), esse processo de separação de fases realizado em duas etapas (*dry-wet phase separation process*) é uma maneira de se obter uma camada superior livre de defeitos (homogênea) em membranas assimétricas.

As superfícies superiores dos filmes apresentaram camada densa não porosa, homogênea e composta de grãos com forma poligonal, como pode ser observado na Figura 42.

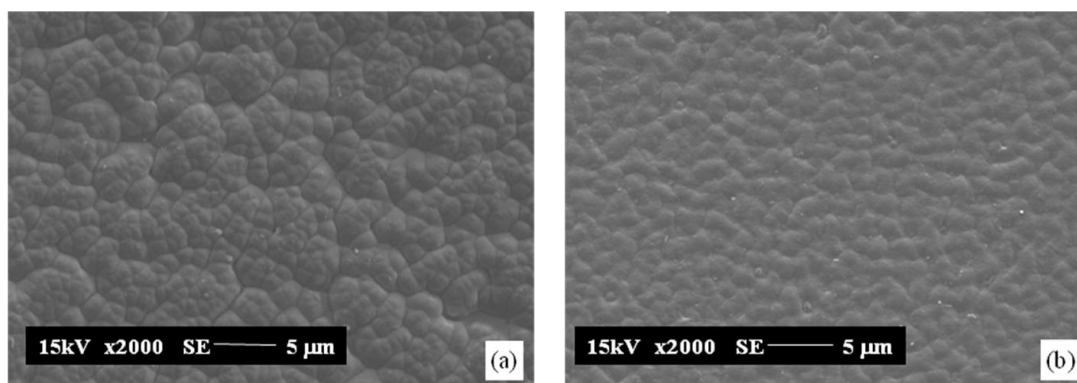


Figura 42 Micrografia (MEV) da superfície superior das membranas de PA66 na forma de filmes preparada em FA (a) e preparadas em HCl (b) (2000x).

Segundo Shih *et al.*(2005) e Lin *et al.*(2006), que também estudaram os mecanismos de separação de fases em membranas de PA66 em FA, essa característica poligonal com limites quase lineares são similares a esferulitos, característicos de processo de separação de fases S-L (cristalização). A lenta cristalização esferulítica da fração cristalina do polímero, ocorre dentro desta camada (pele) no processo de separação de fases imersão-precipitação com atraso. Ainda segundo os mesmos autores, é conhecido que a morfologia do grão de

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

crystal é limitada porque nessas regiões concentram-se impurezas (solvente, não-solvente e materiais não-cristalizáveis) que são expelidas formando esses limites. A Figura 43 mostra esquematicamente a direção de crescimento dos cristais e os limites entre os esferulitos (CALLISTER Jr. & RETHWISCH, 2010).

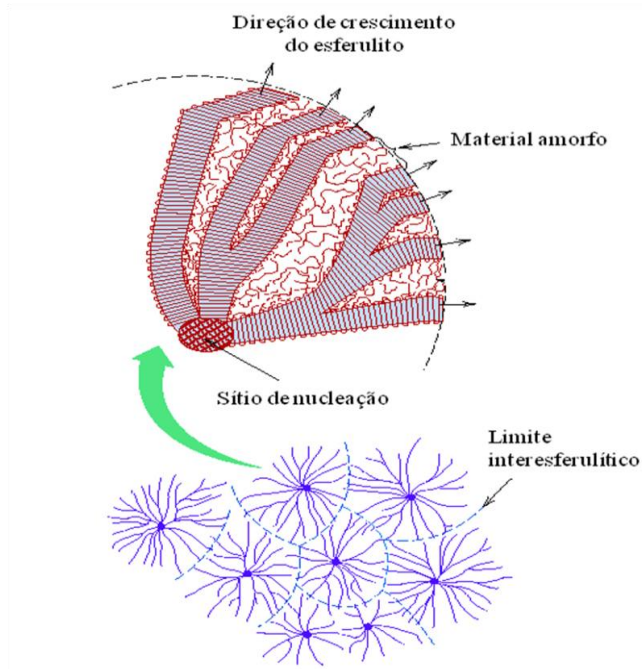


Figura 43 Esquema representativo do crescimento de esferulitos (CALLISTER Jr. & RETHWISCH, 2010).

Na micrografia do filme de PA66 em HCℓ (Figura 44) é possível observar a formação (radial) de esferulitos.

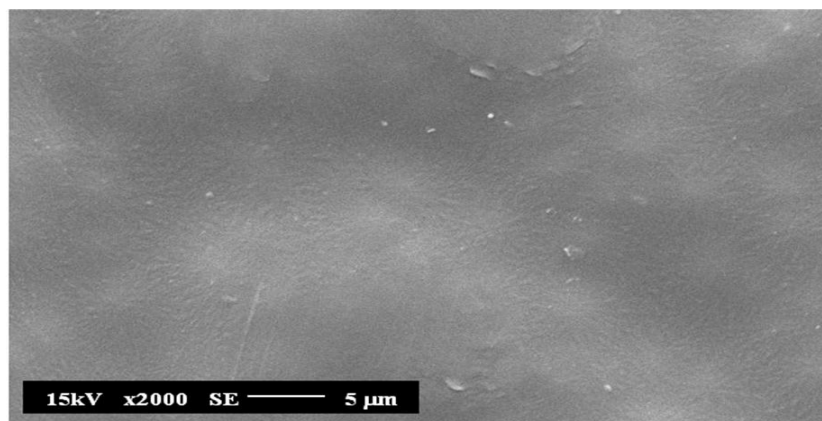


Figura 44 Superfície superior de filme de PA66 em HCℓ (2000x).

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

De acordo com Mulder (2003), a fração cristalina de poliamidas alifáticas favorece a formação de esferulitos, devido a temperatura de cristalização da solução ser inferior a temperatura de fusão do polímero.

É possível relacionar a Figura 42 a e b com a viscosidade intrínseca das soluções e com o tamanho do raio viscosimétrico das moléculas em solução. A maior viscosidade das soluções de PA66 em FA ($[\eta]_{FA} = 0,555 \text{ dL}\cdot\text{g}^{-1}$) com expansão do raio da molécula ($R_V = 100,7 \text{ nm}$), proporcionou superfície de filmes com grãos poligonais maiores em relação a superfície de filmes de PA66 em HCl , nos quais a viscosidade das soluções foi de $[\eta]_{\text{HCl}} = 0,185 \text{ dL}\cdot\text{g}^{-1}$ e o $R_V = 69,4 \text{ nm}$. Como consequência do maior desenvolvimento dos esferulitos no sistema PA66/FA, ocorreu o aumento do grau de cristalinidade dos filmes de 45% em relação aos filmes de PA66/ HCl e a PA66 pura, que foi de 35%. É possível que a presença (embora menores que nos filmes de PA66/FA) de esferulitos nos filmes de PA66/ HCl , se deve a etapa de evaporação do solvente antes do banho de precipitação, pois a alta volatilidade do solvente (277 mmHg) e o tempo adicional permitiu a reorganização da fração cristalina do polímero, não sendo maiores já que o HCl é uma solução. Poletto (2010), também relacionou o aumento no tamanho dos grãos poligonais a volatilidade dos solventes, resultado observado por Guan *et al.*(2006) que quanto menor a área do grão, mais uniforme, reduzindo a irregularidade da superfície da membrana, relacionando a melhor interação entre o solvente/polímero.

A Figura 45 mostra a seção transversal dos filmes de PA66 em FA e em HCl os quais apresentam morfologias semelhantes.

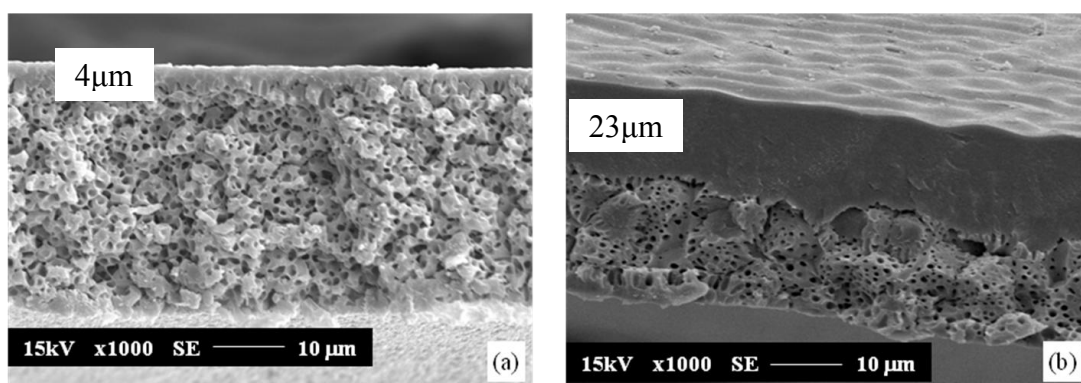


Figura 45 Micrografia (MEV) da seção transversal dos filmes de PA66 em: FA (a) e HCl (b) (1000X)

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A morfologia dos filmes de PA66 em ácido fórmico e em ácido clorídrico é típica de filmes de poliamida precipitados em banho considerado agressivo (água), com camada densa e estrutura de poros celulares. A micrografia (Figura 45 a) mostra um filme de PA66 em FA com uma camada densa de aproximadamente 4 μm de espessura e poros celulares pequenos rodeados por uma matriz polimérica. A micrografia (Figura 45 b) mostra um filme de PA66 em HCl com camada densa de aproximadamente 23 μm de espessura e também apresenta poros celulares pequenos rodeados por uma matriz polimérica.

Alguns polímeros utilizados na preparação de filmes são semicristalinos, como é o caso da PA66. Neste caso, quando ocorre a separação de fases, a separação sólido-líquido (S-L) (cristalização), concorre com a separação líquido-líquido (L-L), tornando o processo complexo. A sequência desses eventos depende de quanto amorfo e cristalino é o polímero, afetando a morfologia final do filme. Em geral a separação (L-L) produz poros celulares, enquanto a separação (S-L) forma elementos cristalinos interligados, ou seja, a matriz polimérica que rodeia os poros celulares.

De acordo com Shih *et al.*(2005) o processo de separação de fases líquido-líquido inicia-se com a nucleação de microgotas líquidas com composição próxima da fase pobre em polímero. Essas microgotas líquidas (micelas) são envolvidas por uma camada limite de composição próxima da fase rica em polímero (Figura 46 a), a qual estará em equilíbrio com as micelas.

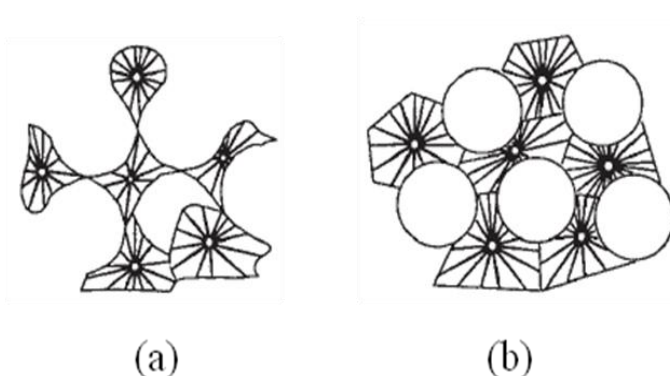


Figura 46 Representação esquemática da separação de fases S-L (cristalização) depois da separação de fases líquido-líquido (L-L): após o início da inversão de fases (a) e englobamento das micelas pela fase rica em polímero (b) [Fonte: Adaptado de SHIH *et al.*(2005)].

As micelas (espaços vazios, mais tarde, poros) envoltos por essa camada com composição próxima a fase rica em polímero, desenvolvem-se como resultado do fluxo de difusão entre o solvente e o não-solvente, aumentando também a camada rica em polímero

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

que as envolve (Figura 46 b). Este processo continua até que a fase de gelificação seja atingida, na qual as camadas limite de polímero fundem-se em uma matriz homogênea e contínua com as microgotas (ou espaços vazios) dispersas.

Analisando a Figura 45 do ponto de vista de Lin *et al.* (2006), a formação de camada densa não-porosa deve-se ao aumento da concentração de polímero na interface do filme com o banho (água). Durante a precipitação uma camada de gel espessa foi formada na superfície excluindo a possibilidade de nucleação de micelas líquidas na região (formação de poros). Esse processo foi mais intenso nos filmes de PA66/HCl, porém, esses filmes foram submetidos a uma etapa de evaporação do solvente, onde segundo Mulder (2003) ocorre o início da precipitação, antes do banho de imersão. Isso provavelmente favoreceu a maior concentração de polímero na superfície, resultando em maior espessura da camada densa (23 μm) em relação aos filmes de PA66/FA (4 μm). As micrografias (MEV) da seção transversal dos filmes de PA66 em FA (a) e HCl (b) apontam para um processo de separação de fases iniciado por separação S-L seguido do processo de separação L-L, ambos com atraso e intensamente competitivos entre si, resultados estes discutidos por van de Witte *et al.*, (1996), Thomas *et al.*, (2002), Shih *et al.* (2005) e Lin *et al.* (2006).

5.2 Polímeros em solução

5.2.1 Soluções Verdadeiras de Polímeros - Propriedades Específicas

De acordo com Papkov e Iovleva (1974), todos os sistemas podem ser divididos em cinco classes (soluções verdadeiras contendo predominantemente solvente; sistemas plastificados; géis; sistemas com completa separação de fases e dispersões de polímeros), que englobam sistemas de polímero com líquidos de baixa massa molar, variando de soluções verdadeiras até dispersões de polímeros em líquidos. A terminologia líquidos de baixa massa molar é adotado para solventes, diluentes, não-solventes, plastificantes e meios líquidos de dispersão.

Seguindo os conceitos de Papkov e Iovleva (1974), o ácido fórmico (FA) é considerado um líquido de baixa massa molar (46 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$) quando comparado a poliamida 66 (11.600 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$), esse sistema (PA66/FA) é considerado por Lin *et al.* (2006) como uma solução verdadeira.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Com o objetivo de verificar se o sistema PA66/HCl ℓ exibe todas as características de solução verdadeira, tais como: afinidade entre os componentes; formação espontânea; concentração constante no tempo; homogeneidade e estabilidade termodinâmica, vários experimentos foram realizados.

5.2.2 Afinidade entre os componentes com formação espontânea de solução

Para comprovar a afinidade entre os componentes PA66/HCl ℓ , a poliamida 66 (PA66) foi colocada em contato com o ácido clorídrico (HCl ℓ) durante 2h sob agitação magnética, e o polímero absorveu moléculas do solvente, as cadeias poliméricas difundiram-se lentamente, adquirindo mobilidade e tornando a solução homogênea, como pode ser observado na Figura 47.



Figura 47 Solução homogênea de PA66 em HCl ℓ , após ensaio de afinidade entre os componentes com formação espontânea de solução.

De acordo com Tager (1978), as soluções verdadeiras se formam quando há afinidade, ou seja, interação entre os componentes, estes se dispersam espontaneamente em contato direto, sem a necessidade do uso de temperatura e/ou pressão. Segundo Lucas *et al.* (2001) isso acontece porque o potencial químico do solvente puro (μ_1^0), é maior do que o potencial químico do solvente na solução (μ_1), e quando o equilíbrio termodinâmico é alcançado ($\Delta\mu = 0$ ou $\mu_1^0 = \mu_1$) a solução torna-se homogênea. Tal informação é corroborada por Gundert & Wolf (1989) que afirmam que HCl ℓ e FA são bons solventes para a poliamida a temperatura ambiente e pressão atmosférica.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.2.3 Concentração constante no tempo e homogeneidade

Também segundo Tager (1978), se as condições externas (pressão e temperatura) não variam, a concentração de uma solução verdadeira permanece constante no tempo. Nos estudos realizados por Mulder (2003), na maioria dos casos, as soluções de polímero/solvente são caracterizadas por uma temperatura de solução crítica superior (UCST), ou seja, quando são resfriadas (T_0 para T_1) induz a separação de fases, alterando a concentração.

A partir dos ensaios realizados foi observado que, quando a solução PA66/HCl foi congelada e descongelada, não ocorreu a separação de fases, a solução continuou homogênea, sem a presença de precipitados ou interface no interior da solução, como pode ser observado na Figura 48, somente com a presença de bolhas de ar devido a agitação magnética.

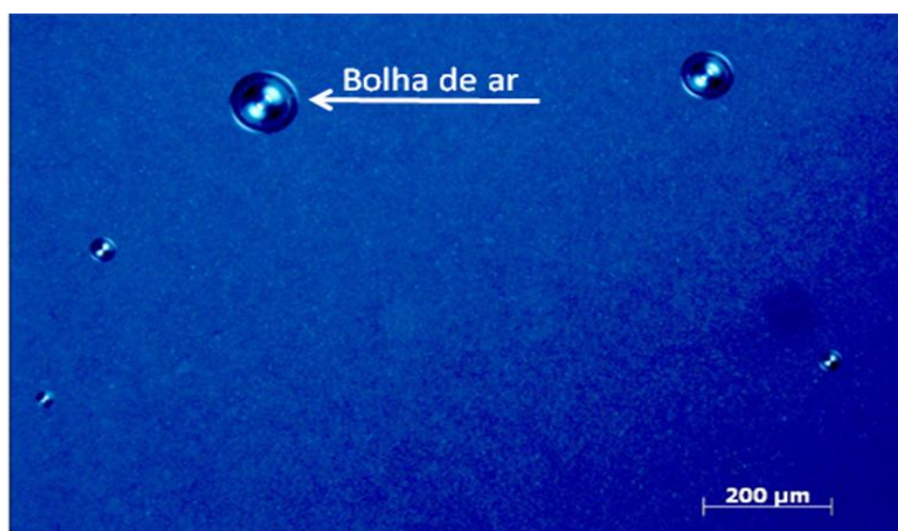


Figura 48 Microscopia ótica da solução PA66/HCl - 20 g/100 cm³ (10x).

5.2.4 Estabilidade termodinâmica

Segundo Tager (1978) e Lucas *et al.* (2001), um sistema é chamado termodinamicamente estável se a sua formação é acompanhada por uma diminuição na energia livre de Gibbs da mistura – ΔG_m (a pressão e temperatura constantes), a qual diminui para um valor de equilíbrio definido, que não altera subsequentemente com o tempo.

À medida que os sistemas binários PA66/HCl e PA66/FA formam sistemas homogêneos (uma fase) a energia livre de Gibbs é negativa, como pode ser observado na Figura 49. A energia livre de Gibbs da mistura foi calculada por meio da Equação 14 em

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

função da fração volumétrica de polímero para ambos os solventes. O sistema PA66/HCl indica ser mais favorável em todas as concentrações em relação ao sistema PA66/FA, conforme aos valores obtidos de ΔG_m .

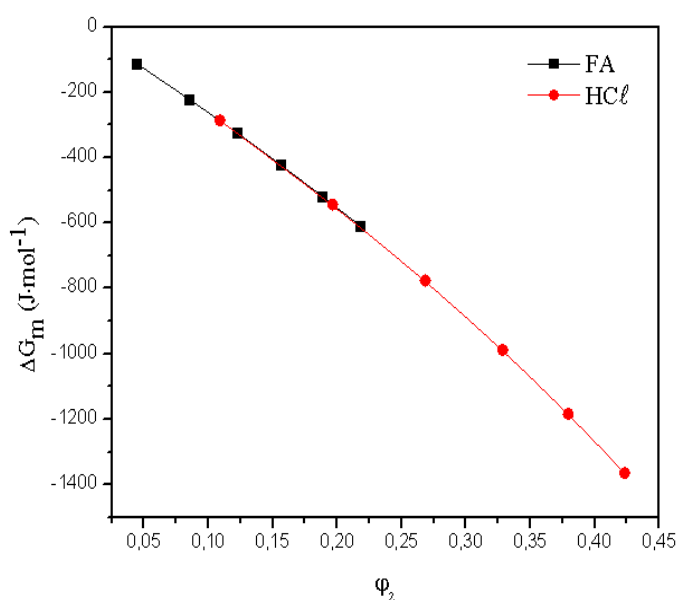


Figura 49 Energia livre de Gibbs da mistura (ΔG_m) para os sistemas binários PA66/FA e PA66/HCl em função da fração volumétrica de PA66 (ϕ_2), a qual é diferente entre os sistemas em função da concentração dos solventes.

O HCl é uma solução (37-38%) e não um solvente puro, indicando a presença de água na solução de PA66 enquanto que o FA é um solvente com pureza 98-100%. No sistema PA66/FA ocorrem ligações de hidrogênio entre o polímero e o ácido fórmico, o que explica a energia livre de Gibbs ser negativa, no sistema PA66/HCl ocorrem interações dipolo-dipolo, que também são interações fortes. O que provavelmente explique a energia da mistura ser mais negativa em relação ao sistema PA66/FA, seja a força do ácido (K_a = constante de acidez). Enquanto no HCl a $K_a = 1 \times 10^7$ (MOISEEV, 1987; LIDE, 1995), no ácido fórmico a $K_a = 1,77 \times 10^{-4}$ (LIDE, 1995), justificando o comportamento de solução similar aos polieletrólitos (CHENG *et al.*, 1994).

5.2.5 Dissolução e grau de inchamento de polímeros

Conforme os resultados obtidos para as propriedades específicas de soluções verdadeiras do sistema PA66/HCl, confirmou ser este um sistema de polímero com líquido de

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

baixa massa molar ($\text{HCl} = 36,5 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) e, igualmente uma solução verdadeira, como é o sistema PA66/FA (LIN *et al.*, 2006). Sendo o sistema PA66/HCl espontâneo, não necessitando de qualquer força externa (pressão e/ou temperatura) para a dissolução do polímero, partiu-se para a investigação do grau de inchamento (*swelling*), e segundo Lucas *et al.* (2010) se o polímero incha em contato com o líquido de baixa massa molar, inchará também em contato com o seu vapor. A Figura 50 mostra o ensaio de inchamento dos *pellets* de PA66 em contato com o vapor de HCl após 5h.



Figura 50 Ensaio de dissolução de *pellets* de PA66 em contato com vapor de HCl.

A PA66 em contato com o vapor do HCl apresentou inchamento ilimitado, ou seja, dissolveu antes de inchar. Tager (1978) atribuiu esse comportamento a interação entre polímero/solvente e a força do solvente.

5.3 Sistemas binários e ternário

Um diagrama ternário de fases é muito útil na descrição das propriedades termodinâmicas de um sistema de três componentes não-solvente/solvente/polímero, o qual geralmente é utilizado para produzir membranas assimétricas por imersão-precipitação (ALTENA & SMOLDERS,1982). Para a construção de um diagrama ternário de fases a determinação de três parâmetros de interação binários são fundamentais, que são: sistema não-solvente/solvente (g_{12}), não-solvente/polímero (χ_{13}) e solvente/polímero (χ_{23}), sendo que os subscritos 1, 2 e 3 se referem ao não-solvente, solvente e polímero, respectivamente.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.3.1 Sistemas binários

5.3.1.1 Parâmetro de interação não-solvente/solvente (g_{12})

Para o sistema H₂O/FA dados de equilíbrio líquido-vapor estão disponíveis na literatura, porém, não são encontrados para o sistema H₂O/HCl. Com o objetivo de determinar o parâmetro de interação não-solvente/solvente (g_{12}) para os sistemas H₂O/FA e H₂O/HCl, recorreu-se ao método de contribuição de grupos e utilizou-se o *software Aspen Plus 7.3* para simular valores de equilíbrio líquido-vapor pelo método UNIFAC (*universal quasi-chemical functional group activity coefficient*) (FREDENSLUND *et al.*, 1975; MAGNUSSEN *et al.*, 1981; ZHANG *et al.*, 2011) para ambos os sistemas (HCl e FA). A partir dos valores de equilíbrio líquido-vapor gerados pelo método UNIFAC, o *software* estimou valores de ΔG_m para os sistemas H₂O/FA e H₂O/HCl.

A Tabela 8 apresenta valores para energia livre de Gibbs das misturas (ΔG_m) obtidos por simulação em função da fração volumétrica de H₂O (ϕ_1) para seis diferentes pontos experimentais, para cada sistema H₂O/FA e H₂O/HCl.

Tabela 8 Valores de ΔG_m em função de ϕ_1 para os sistemas H₂O/FA e H₂O/HCl

FA		HCl	
$\phi_1(\text{H}_2\text{O})$	$\Delta G_m (\text{J}\cdot\text{mol}^{-1})$	$\phi_1(\text{H}_2\text{O})$	$\Delta G_m (\text{J}\cdot\text{mol}^{-1})$
0,235637	-1327,35	0,82381	-1086,66
0,266501	-1407,35	0,827854	-1071,62
0,29522	-1472,11	0,832018	-1064,1
0,334987	-1544,49	0,83702	-1034,02
0,378801	-1601,63	0,841598	-1011,46
0,421286	-1639,72	0,858912	-951,28

A Figura 51 mostra o comportamento da energia livre de Gibbs da mistura não-solvente/solvente para os sistemas H₂O/FA (a) e H₂O/HCl (b), experimental, teórico e com ajuste polinomial.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

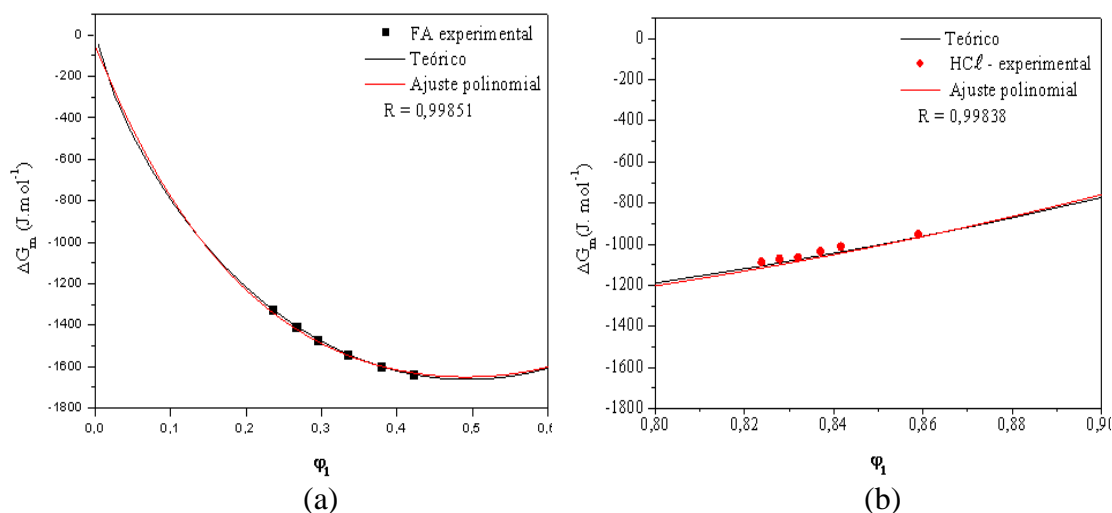


Figura 51 Comportamento da energia livre de Gibbs da mistura não-solvente/solvente para os sistemas $\text{H}_2\text{O}/\text{FA}$ (a) e $\text{H}_2\text{O}/\text{HCl}$ (b) (experimental, teórico e com ajuste polinomial).

Analisando a Figura 51 a e b, observa-se que os valores obtidos experimentalmente estão de acordo com os valores simulados, e pelos valores de R, com ajuste adequado. Os sistemas comportam-se de maneira diferente, no sistema $\text{H}_2\text{O}/\text{FA}$, a medida que aumenta a fração volumétrica de água adicionada ao sistema, maior é a interação entre o não-solvente/solvente, indicado pelo elevado valor negativo de ΔG_m . Enquanto no sistema $\text{H}_2\text{O}/\text{HCl}$, a medida que aumenta a fração volumétrica de água no sistema, menor a interação entre não-solvente/solvente, indicado pela redução no valor negativo de ΔG_m . Porém, como pode ser observado na Figura 52, enquanto no sistema $\text{H}_2\text{O}/\text{FA}$ os pontos experimentais encontram-se na parte descendente da parábola, no sistema $\text{H}_2\text{O}/\text{HCl}$ os pontos encontram-se na parte ascendente, ou seja, o sistema $\text{H}_2\text{O}/\text{HCl}$ aceita o dobro da fração de água que o sistema $\text{H}_2\text{O}/\text{FA}$. A explicação pode ser, provavelmente, porque no sistema $\text{H}_2\text{O}/\text{FA}$, ocorre a formação de ligações de hidrogênio entre o ácido fórmico e a água, sendo um processo exotérmico, tornando favorável o sistema, enquanto que no sistema $\text{H}_2\text{O}/\text{HCl}$, o íon H^+ do ácido une-se a uma molécula de água formando um íon hidrônio (H_3O^+), deslocando o equilíbrio para direita reduzindo o valor de ΔG_m , quando comparado ao sistema $\text{H}_2\text{O}/\text{FA}$. O processo é exotérmico e favorável, embora em menor intensidade em relação ao valor de ΔG_m , mas em maior intensidade em relação à fração volumétrica de água (ϕ_1).

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

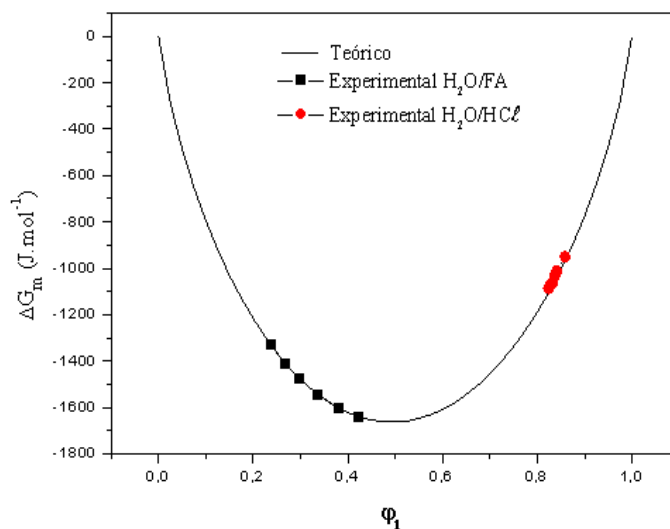


Figura 52 Diferença de posicionamento experimental entre os sistemas $\text{H}_2\text{O}/\text{FA}$ e $\text{H}_2\text{O}/\text{HCl}$ na parábola da energia livre de Gibbs (ΔG_m).

Com os valores encontrados para a energia livre de Gibbs da mistura (ΔG_m) para os sistemas $\text{H}_2\text{O}/\text{FA}$ e $\text{H}_2\text{O}/\text{HCl}$, foi determinada a energia livre de Gibbs em excesso (G^E), pela Equação 19, e g_{12} foi calculado por meio da Equação 21. A Figura 53 apresenta o parâmetro de interação não-solvente/solvente (g_{12}), sendo (a) para o sistema $\text{H}_2\text{O}/\text{FA}$ e (b) para $\text{H}_2\text{O}/\text{HCl}$, como função da fração volumétrica de H_2O (ϕ_1). A dependência da concentração pode ser descrita pelas equações (Tabela 9) fornecidas pelo ajuste cúbico realizado para ambos os sistemas $\text{H}_2\text{O}/\text{FA}$ e $\text{H}_2\text{O}/\text{HCl}$.

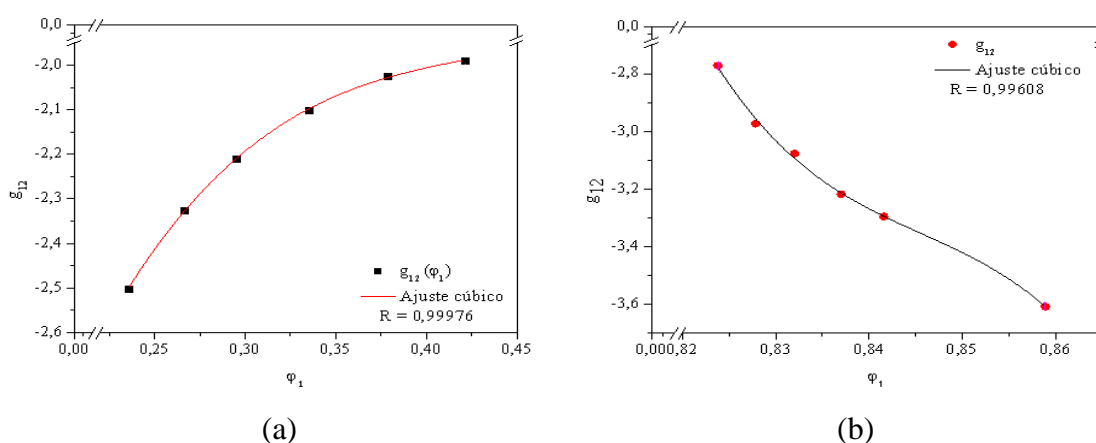


Figura 53 Parâmetro de interação não-solvente/solvente (g_{12}), sendo (a) para o sistema $\text{H}_2\text{O}/\text{FA}$ e (b) para $\text{H}_2\text{O}/\text{HCl}$, como função da fração volumétrica de H_2O (ϕ_1).

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Tabela 9 Resumo da dependência da concentração do parâmetro de interação não-solvente/solvente (g_{12}) para os sistemas H₂O/FA e H₂O/HCl

Ácido Fórmico (FA)	Ajuste Cúbico	$-6,24767 + 28,08873\varphi_1 - 63,18037\varphi_1^2 + 48,67504\varphi_1^3$					
	Fração H ₂ O(φ_1)	0,235637	0,266501	0,29522	0,334987	0,378801	0,42128
	g_{12}	-2,50	-2,33	-2,21	-2,10	-2,03	-1,99
Ácido Clorídrico (HCl)	Ajuste Cúbico	$15261,5383 - 54129,187\varphi_1 + 63997,7629\varphi_1^2 - 25228,632\varphi_1^3$					
	Fração H ₂ O(φ_1)	0,82381	0,82785	0,83202	0,83702	0,8416	0,85891
	g_{12}	-2,77	-2,97	-3,08	-3,22	-3,30	-3,60

O parâmetro de interação não-solvente/solvente (g_{12}), para os sistemas H₂O/FA e H₂O/HCl, comportam-se de maneira diferente. Enquanto que no sistema H₂O/FA o valor de g_{12} aumenta com o aumento da fração volumétrica de água, no sistema H₂O/HCl, o valor de g_{12} diminui com o aumento da fração volumétrica de água, mostrando a forte interação entre o não-solvente e o solvente. Os valores de g_{12} mais negativos entre a água e o HCl, indicam ser mais favorável esse sistema em relação ao sistema H₂O/FA. Esse resultado está de acordo com a teoria de Lai *et al.*(1998), Mulder (2003) e Barzin & Sadatnia (2007) de que quanto mais negativo for o valor do parâmetro de interação não-solvente/solvente (g_{12}), maior é a interação entre eles, o que segundo Altena & Smolders (1982) influencia na posição da binodal no processo de inversão de fases. Embora o ajuste cúbico tenha sido feito para ambos os sistemas, o sistema H₂O/HCl não se comporta como o sistema H₂O/FA, acredita-se que isso seja, possivelmente, em função do HCl ser uma solução com concentração 37-38% e apresentar pressão de vapor superior (277 mmHg) em relação ao FA (42 mmHg) de concentração 98-100%. Segundo Bulte *et al.* (1996) que trabalham com H₂O/FA, interações fortes podem ser esperadas entre o não-solvente e o solvente devido a ligações de hidrogênio e a dissociação parcial do ácido fórmico em água, o que contribui para uma entalpia livre em excesso da mistura negativa, e conseqüentemente um parâmetro de interação, g_{12} , também negativo. Entre a água e o HCl não ocorrem ligações de hidrogênio, porém, a constante de

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

dissociação ácida (K_a) do HCl é 1×10^7 , valor superior ao K_a do FA = $1,77 \times 10^{-4}$, o que pode justificar os valores de g_{12} para o sistema H₂O/HCl.

Os valores negativos obtidos para o parâmetro de interação não-solvente/solvente (g_{12}), para ambos os sistemas, influenciam na morfologia dos filmes obtidos. De acordo com van de Witte *et al.* (1996), quanto menor for o valor de g_{12} maior é o tempo de precipitação do filme (separação com atraso) e maior é a concentração de polímero no filme. Para Altena & Smolders (1982), isso ocorre devido a forte interação entre o não-solvente/solvente, necessitando uma menor quantidade de água para uma separação de fases líquido-líquido (L-L), onde segundo Zhang *et al.* (2011), a quantidade de solvente que sai do filme é maior do que a quantidade de não-solvente que entra no filme, resultando em filmes com significativa camada densa. Esse efeito foi mais significativo nos filmes de PA66 em HCl, como pode ser observado na Figura 45.

Embora autores como Altena & Smolders (1982), Bulte *et al.* (1996) Mulder (2003), Zhang *et al.* (2011) entre outros, consideram o parâmetro de interação não-solvente/solvente (g_{12}) dependente da concentração da fração volumétrica de água (ϕ_1) adicionada a um sistema ternário de não-solvente/solvente/polímero, os valores encontrados para ambos os sistemas trabalhados não diferem intensamente com o aumento da fração de ϕ_1 , para a faixa de concentração de polímero trabalhado, entre 10 e 30 g (concentração moderada), para justificar a dependência da concentração. Talvez em concentrações inferiores ao intervalo de concentração típico de formação de membrana, a dependência da concentração de ϕ_1 se intensifique. Esse parecer é compartilhado por Boom *et al.* (1993) e por Li *et al.* (1987, apud BOOM *et al.* 1993), que observaram que em sistemas com mais de 10 g de polímero, a razão entre as concentrações de não-solvente e de solvente parece ser constante.

5.3.1.2 Parâmetro de interação não-solvente/polímero (χ_{13})

De acordo com Bulte *et al.* (1996), o parâmetro de interação não-solvente/polímero (χ_{13}), é considerado ser constante e independente da concentração. Foi determinado por medidas de inchamento (*swelling*) em equilíbrio, já que é o método mais utilizado na determinação desse parâmetro, segundo Barzin e Sadatnia (2007). As medidas resultaram em um valor positivo de 2,77 para χ_{13} do sistema H₂O/PA66 (25°C). Altena e Smolders (1982) encontraram valores positivos de $\chi_{13} = 1,4$ para o sistema água/acetato de celulose e de

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

$\chi_{13} = 3,7$ para o sistema H₂O/PSU. Barzin e Sadatnia (2007) determinaram o valor de $\chi_{13} = 2,83$ para o sistema H₂O/PES. Lai *et al.* (1998) chegaram ao valor de $\chi_{13} = 2,34$ para o sistema H₂O/PMMA. Foi observado que os valores de χ_{13} encontrados em diferentes trabalhos são positivos e maiores que uma unidade. Cheng *et al.* (1994) obtiveram o valor de $\chi_{13} = 1,40$ para o sistema H₂O/PA66, porém, a PA66 utilizada (Zytel 101 Du Pont) apresentava massa molar de 87.000 g·mol⁻¹ e viscosidade intrínseca de 2,683 dL·g⁻¹, enquanto que a PA66 utilizada neste trabalho apresenta massa molar de 11.600 g·mol⁻¹ com viscosidade intrínseca de 0,555 dL·g⁻¹. O valor de χ_{13} obtido neste trabalho é praticamente o dobro do valor por eles encontrado, indicando ser o valor de χ_{13} inversamente proporcional a massa molar e a viscosidade intrínseca do polímero. De acordo com Mulder (2003) quando um não-solvente entra em contato com um polímero, o líquido penetra no polímero até o potencial químico do líquido no interior do polímero ser igual ao potencial químico do líquido na fase líquida e, quanto menor for a massa molar do polímero mais difícil será de atingir o equilíbrio e maior será o parâmetro de interação χ_{13} , o que pode explicar a diferença nos valores de χ_{13} determinados.

Segundo van de Witte *et al.* (1996), altos valores de χ_{13} sugerem um processo de separação de fases com atraso, filmes com significativa espessura da camada densa (como pode ser observado na Figura 45) e o ponto de intersecção da separação de fases no eixo não-solvente/polímero localizado próximo ao eixo do polímero, ou seja, altas concentrações de polímero.

5.3.1.3 Parâmetro de interação solvente/polímero (χ_{23})

Para a determinação do parâmetro de interação solvente/polímero (χ_{23}) foi inicialmente determinado as atividades dos solventes, a partir do equilíbrio líquido/vapor por meio da técnica de pressão de vapor (VP) (GUNDERT & WOLF, 1989; WOHLFARTH, 2001).

A Figura 54 mostra a atividade dos solventes (FA e HCℓ) para diferentes concentrações de PA66 calculadas a partir Equação 9 para as misturas binárias poliméricas (PA66/FA e PA66/HCℓ).

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

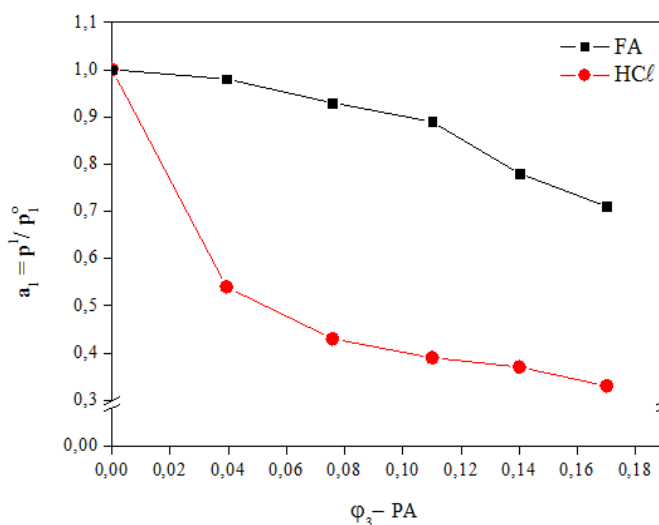


Figura 54 Atividade dos ácidos fórmico (FA) e clorídrico (HCl) em função da fração volumétrica de PA66 (ϕ_3) em solução.

Para Huggins (1942a, 1942b), tais comportamentos podem ser explicados pela teoria de Flory-Huggins que propõe que soluções poliméricas apresentam desvios negativos da lei de Raoult e, que estes desvios são devido à grandes contribuições entrópicas causados pela diferença entre os volumes molares dos solventes e do polímero. Entretanto, Wohlfarth (2001) afirma que devido a esta grande diferença de massa molar, as pressões de vapor de soluções diluídas (P_1) não diferem significativamente a partir da pressão de vapor do solvente puro (P_1^0), a mesma temperatura, pois apenas os solventes coexistem em ambas as fases porque polímeros não evaporam, pois apresentam elevada massa molar. Esse comportamento foi observado no presente estudo para o sistema PA66/FA, mas não para o sistema PA66/HCl.

De acordo com o método de pressão de vapor (VP), o valor obtido para a pressão de vapor do HCl puro foi de 277 mmHg, mesmo valor encontrado na literatura (PERRY & GREEN, 1997), e para FA o valor obtido foi de 45 mmHg, valor próximo ao tabelado no Handbook of Chemistry and Physics (1962), 42 mmHg. O ácido clorídrico utilizado neste trabalho é fumegante (pe 45°C) (INDEX MERCK, 1989), portanto, é mais volátil que o ácido fórmico (pe 100,7°C) (INDEX MERCK, 1989), isto ficou evidente, pela a diferença entre a pressão de vapor do solvente puro e com a adição do polímero (Figura 54). O ácido fórmico é menos volátil do que o HCl mostrando um comportamento como o descrito por Tager (1978) e por Wohlfarth (2001), isto é, a diferença entre a pressão de vapor do solvente puro e com adição de polímero não diferem de maneira significativa. A influência da fração volumétrica de polímero (ϕ_3) na atividade do solvente foi maior no sistema binário PA66/HCl em relação

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

ao sistema PA66/FA, comportamento justificado por Al-Rawajfeh (2005) pelo fato do HCl ser um ácido forte interagindo com o polímero na forma de forças intermoleculares dipolo-dipolo e de acordo com Cheng *et al.*(1994), pode ser em função do comportamento similar a soluções de polieletrólito, quando comparado com o sistema PA66/FA, que é atribuído a ligações de hidrogênio intermoleculares.

A atividade do solvente do sistema PA66/FA e do sistema PA66/HCl foi reduzida com o aumento da fração volumétrica de polímero, comportamento semelhante a esses sistemas estudados foi observado por Karimi *et al.*(2008), que mostraram a redução da pressão de vapor de N, N'-dimetil formamida (DMF), solvente polar, como uma função da fração volumétrica de polissulfona (PSU) em ambos os regimes (semidiluído e concentrado).

De acordo com Guan *et al.* (2006) a volatilidade do solvente influencia na morfologia dos filmes, pois quanto mais volátil for o solvente menos poroso será o filme e maior a concentração de polímero na camada superior (densa) do filme. Esse comportamento pode ser comprovado pelas micrografias dos filmes de PA66/FA e de PA66/HCl (Figura 45). O FA apresenta volatilidade de 45 mmHg, então, a velocidade de difusão entre o solvente e o não-solvente no processo de imersão-precipitação é menor, proporcionando a formação de poros. Já o HCl apresenta volatilidade de 277 mmHg e, conseqüentemente, a velocidade de difusão entre o solvente e o não-solvente no processo de separação é muito rápida, favorecendo a formação de camada densa não-porosa devido ao aumento da concentração de polímero na interface do filme com o banho (água) (LIN *et al.*, (2006).

Dados na literatura relacionados ao parâmetro de interação solvente/polímero (χ_{23}) para os sistemas PA66/FA e PA66/HCl não estão disponíveis. A determinação do parâmetro de interação para os sistemas binários PA66/FA e PA66/HCl pelo método de pressão de vapor (VP), foram calculados a partir da Equação 17 ou Equação 18, após os dados foram tratados pelo *software DataFit 7.1.44*, e os valores para χ_{23} fornecidos pelo coeficiente angular do ajuste não linear, como mostrados na Figura 55.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

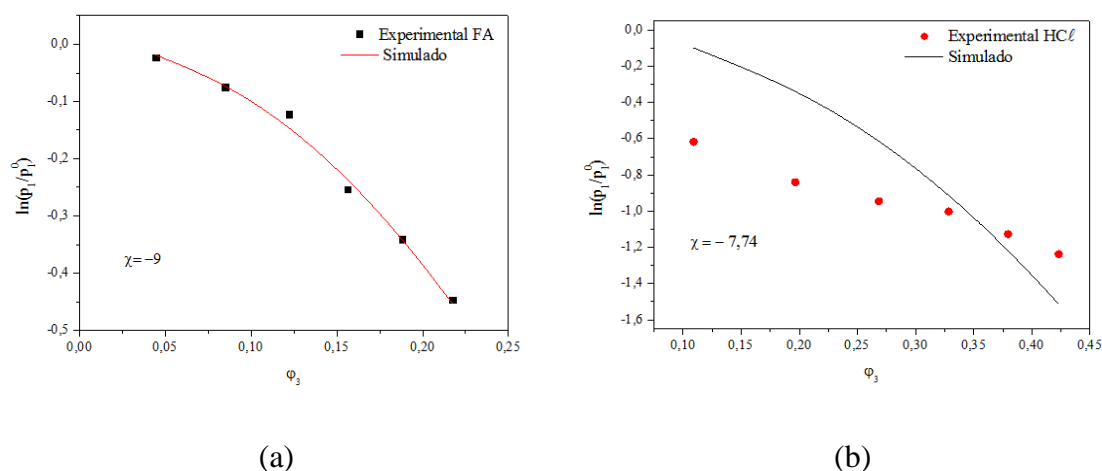


Figura 55 Apresenta os pontos experimentais que fornecem os dados resultantes das medidas de pressão de vapor (VP) e por ajuste não linear, os parâmetros de interação solvente/polímero (χ_{23}) para os sistemas: PA66/FA (a) e PA66/HCl (b) ($P = 1 \text{ atm}$ e $T = 25^\circ\text{C}$, constantes).

O parâmetro de interação de Flory-Huggins (χ) é uma medida da força de interação entre o solvente e polímero. Se χ for inferior a 0,5 resulta em interações favoráveis entre o solvente e o polímero, e, o solvente dissolve o polímero (FLORY, 1953). De acordo com Tager (1978), χ é uma medida da afinidade termodinâmica de um solvente pelo polímero, ou uma medida da qualidade de um solvente. Quanto menor o valor de χ , melhor é o solvente termodinamicamente. Para solventes muito pobres¹, o valor de χ pode ser maior do que uma unidade, e para solventes muito bons¹, χ pode assumir valores negativos, como foi observado no presente estudo.

O ajuste não linear por meio do coeficiente angular forneceu valores médios para o parâmetro de interação solvente/polímero (χ_{23}), os quais foram de -9 para o sistema PA66/FA e de $-7,74$ para o sistema PA66/HCl, valores altamente negativos. Esses valores podem ser explicados em decorrência de fortes interações intermoleculares, uma vez que entre as moléculas do ácido fórmico (FA) e da poliamida 66 (PA66) ocorrem ligações de hidrogênio, e entre as moléculas do ácido clorídrico (HCl) e da PA66, interações dipolo-dipolo e/ou

¹ **Bons solventes:** solventes em que os valores de ΔG e $\Delta\mu_i$ variam grandemente quando eles interagem com polímeros. **Maus (pobres) solventes:** solventes em que a interação com polímeros é acompanhada por pequena variação de ΔG e $\Delta\mu_i$ (LUCAS *et al.*, 2001).

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

interações ácido-base e/ou comportamento similar a soluções de polieletrólito (CHENG *et al.*, 1994; WOHLFARTH, 2001).

Analisando a Figura 55 observa-se que as frações volumétricas de PA66 (φ_3) adicionadas ao sistema PA66/HCl são superiores as frações de φ_3 adicionadas ao sistema PA66/FA, e que os valores do logaritmo da atividade do HCl são mais negativos em relação ao logaritmo da atividade do FA. Porém, em função do melhor ajuste não linear do sistema PA66/FA, o valor de χ_{23} foi mais negativo, indicando ser o FA melhor solvente para a PA66. No entanto, o desvio no ajuste não linear do sistema PA66/HCl, provavelmente devido a volatilidade do ácido e a quantidade de água presente no solvente, elevou o valor de χ_{23} , sugerindo que o HCl não é um solvente tão bom quanto o FA para a PA66. Mas se considerarmos que a concentração do HCl é 37-38% e que do FA é 98-100%, e que mesmo assim, praticamente o dobro da fração de φ_3 foi dissolvida, então o HCl é um melhor solvente para a PA66.

À medida que os sistemas binários PA66/HCl e PA66/FA formam sistemas homogêneos (uma fase) a energia livre de Gibbs (ΔG_m) é negativa, como pode ser observado na Figura 49 (pág. 104). A energia livre de Gibbs foi calculada em função da concentração de polímero para ambos os solventes. Os valores de ΔG_m para o sistema HCl/PA66 indicam ser este mais favorável em relação ao sistema FA/PA66.

Al-Rawajfeh (2005) trabalhou com o sistema poliamida 6/poli(álcool vinílico)/ácido fórmico em diferentes concentrações, e, obteve valores negativos para χ_{23} em todas as concentrações investigadas, sendo $-1,7846$ o valor mais negativo para a concentração 20/80 de PA6/PVA. Os valores negativos de χ_{23} indicam que a miscibilidade é atribuída as ligações de hidrogênio entre a PA6, e os segmentos de PVA. Al-Rawajfeh *et al.* (2008), estudaram o sistema poliamida 66/poli(álcool vinílico)/ácido fórmico em diferentes concentrações, e, relataram que os valores obtidos para χ_{23} para todas as concentrações foram negativos, apresentando o valor de $\chi_{23} = -14,1$ para a concentração 50/50 (PA66/PVA). Os autores (AL-RAWAJFEH *et al.*, 2008) atribuíram este valor a diminuição das interações de hidrogênio entre a PA e segmentos de PVA quando aumenta a proporção de hidrocarboneto da cadeia em relação ao grupo amida a partir de 6 carbonos na PA66. Este valor ($\chi_{23} = -14,1$) é mais negativo que os valores de χ_{23} obtidos no presente trabalho para os sistemas PA66/FA

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

e PA66/HCl. Observa-se que os valores de χ_{23} envolvendo poliamidas são negativos, acredita-se ser devido a protonação das poliamidas pelos solventes.

De acordo com Altena & Smolders (1982), baixos valores para parâmetros de interação solvente/polímero (χ_{23}), aliado a altos valores para o parâmetro de interação não-solvente/polímero (χ_{13}), aumenta a quantidade de não-solvente necessária para que ocorra o processo de separação de fases líquido-líquido (L-L). O sistema PA66/HCl apresentou esse comportamento, além do solvente conter uma grande quantidade de água em sua formulação, a quantidade de não-solvente adicionada para que ocorresse a precipitação foi praticamente o dobro da quantidade adicionada ao sistema PA66/FA, no qual o solvente é praticamente puro.

5.3.2 *Sistemas ternários*

Sistemas termodinâmicos geralmente são demonstrados por um diagrama de fases ternário, o qual consiste de um não-solvente, um solvente e um polímero. Os vértices do triângulo representam os componentes puros, e um ponto dentro do triângulo representa a mistura dos três componentes.

De acordo com van de Witte *et al.* (1996) o limite da separação de fases líquido-líquido (L-L) é geralmente chamado de binodal para polímeros monodispersos, porém, para polímeros polidispersos, o termo “*cloud point curve*” ou curva do ponto de névoa é mais apropriado. Neste estudo, a curva do ponto de névoa foi determinada pelo método titulométrico, conforme trabalhos realizados por Barzin & Sadatnia (2007) e Zhang *et al.* (2011).

A Figura 56 mostra os diagramas ternários de fases comparando a composição inicial (sistema binário χ_{12}) com a curva do ponto de névoa (composição final χ_{23}) para os sistemas H₂O/FA/PA66 (a) e H₂O/HCl/PA66 (b), construídos a partir de dados experimentais e simulados.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

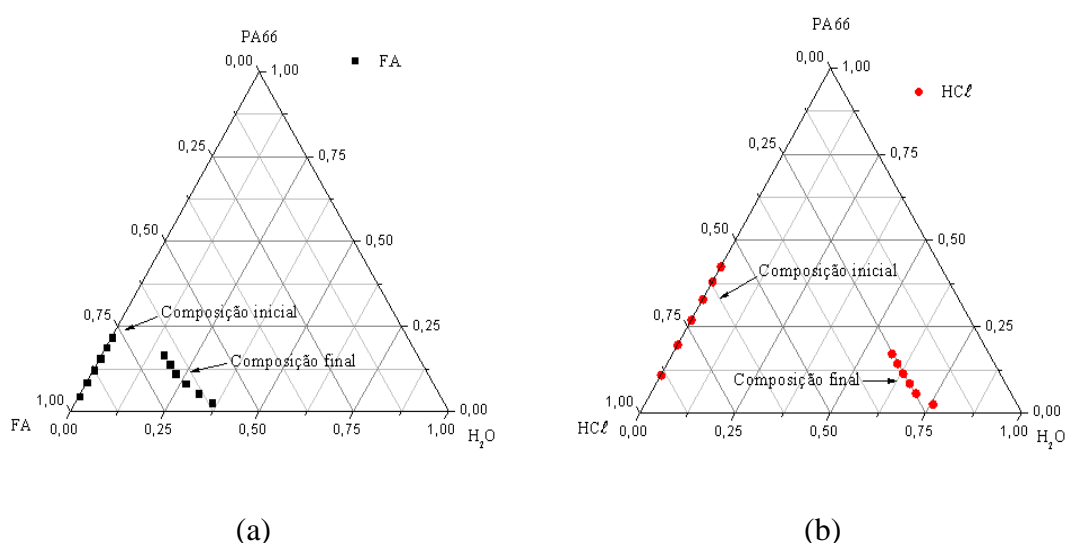


Figura 56 Diagramas ternários de fases comparando a composição inicial (sistema binário χ_{12}) com curva do ponto de névoa (composição final χ_{23}) para os sistemas H₂O/FA/PA66 (a) e H₂O/HCl/PA66 (b), construído a partir de dados experimentais e simulados.

Analisando a Figura 56 (a), a curva do ponto de névoa para o sistema ternário H₂O/FA/PA66 encontra-se próximo ao eixo solvente/polímero, no qual se encontra a composição inicial do sistema. De acordo com Zhang *et al.*(2011), isso indica que menor quantidade de não-solvente é necessária para induzir a separação de fases, e, esse efeito foi se intensificando a medida que aumentou-se a concentração de PA66, esse comportamento é semelhante ao encontrado por Zhang *et al.*(2011). Por outro lado, a curva do ponto de névoa para o sistema ternário H₂O/HCl/PA66 (Figura 56 b), encontra-se próximo ao eixo não-solvente/polímero, longe da composição inicial, indicando que maior fração volumétrica de água (φ_1) (não-solvente), foi necessária para induzir a separação de fases. Esse efeito foi confirmado pela φ_1 adicionada ao sistema binário não-solvente/solvente (g_{12}) (H₂O/HCl), que foi praticamente o dobro da quantidade adicionada ao sistema H₂O/FA. Segundo Mulder (2003), a curva do ponto de névoa é o limite entre a região de uma fase (homogênea e em equilíbrio) e a região de duas fases. Isso significa que a região homogênea do sistema binário PA66/HCl é maior em relação ao sistema binário PA66/FA, o que segundo Zhang *et al.*(2011), favorece a formação de filmes com uniforme microestrutura.

Lai *et al.*(1998) observaram que baixos valores de g_{12} , indicam alta miscibilidade entre o não-solvente e o solvente, o que reduz a força do solvente, porque o não-solvente compete com o polímero pelo solvente, esse efeito não foi observado no sistema ternário

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

H₂O/HCl/PA66. Embora tenha apresentado baixo valor de g_{12} , a força do solvente não foi reduzida, como mostra a localização da curva do ponto de névoa na Figura 56 (b), o que pode ser justificado pela força de ionização do HCl ($K_a = 1 \times 10^7$).

De acordo com estudos realizados por Boom *et al.*(1993) e Zhang *et al.*(2011), se somente a separação de fases líquido-líquido (L-L) ocorrer em um sistema ternário não-solvente/solvente/polímero, os pontos experimentais da curva do ponto de névoa de soluções poliméricas devem se ajustar bem a linearização da curva do ponto de névoa (LCP). Utilizando o método *Boom's LCP correlation* por meio da Equação 33, foi avaliado o comportamento da curva do ponto de névoa calculada em relação aos dados experimentais, para identificar se ocorreu a separação (L-L) ou (S-L).

$$\ln \frac{w_1}{w_3} = b \ln \frac{w_2}{w_3} + a \quad \text{Equação 33}$$

Sendo $w_1, 2, 3$ a fração em massa dos componentes. A linearização da Equação 33 fornece a inclinação da reta (b) e a intersecção é a . A intersecção (a) contém valores dos parâmetros de interação juntamente com volumes molares, ou seja, interações entálpicas foram levadas em consideração. Enquanto b contém apenas valores de parâmetros entrópicos, ou seja, volumes molares. A Figura 57 mostra os coeficientes (R^2) da linearização da curva do ponto de névoa (LCP) para os sistemas PA66/FA/H₂O e PA66/HCl/H₂O.

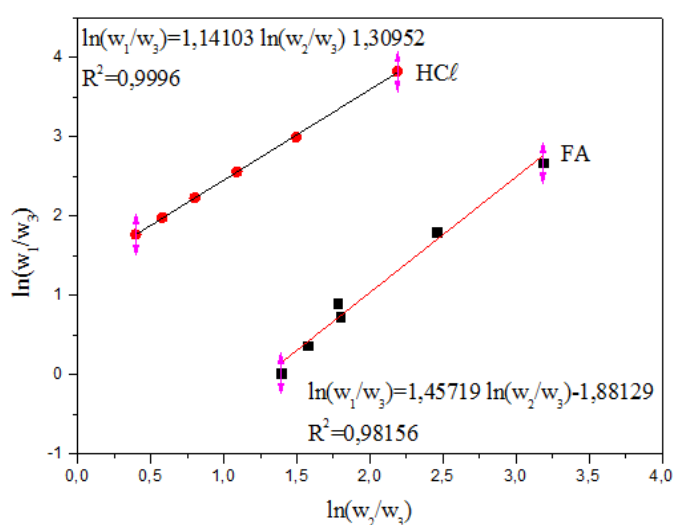


Figura 57 Linearização da curva do ponto de névoa (LCP) para os sistemas PA66/FA/H₂O e PA66/HCl/H₂O, baseado no *Boom's LCP correlation*.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Segundo Zhang *et al.* (2011), sistemas que apresentam R^2 acima de 0,999 indicam que somente separação (L–L) ocorreu. O sistema PA66/HCl/H₂O apresentou linearização perfeitamente ajustada e com R^2 acima de 0,999, indicando que separação (L–L) ocorreu. De acordo com Cheng *et al.* (1994), soluções de PA6 e PA66 em ácidos fortes tais como, ácido sulfúrico e ácido clorídrico, apresentam estrutura celular de separação de fases (L–L), quando imersas em água (conforme Figura 45 b). Segundo os autores isso se deve em função da forte protonação da poliamida, a qual é mantida mesmo na presença da água. Como resultado, a nucleação e crescimento dos cristais são retardados e a separação de fases (L–L) se torna cineticamente favorecida em relação ao processo de cristalização (S–L). O sistema PA66/FA/H₂O apresentou pequeno desvio do ajuste e R^2 levemente abaixo de 0,999, indicando que ambos os processos de separação ocorreram, (L–L) e (S–L ou cristalização). Esse resultado é comparado ao aumento de cristalinidade que ocorreu na formação dos filmes de PA66/FA ($X_c = 45\%$) em relação ao polímero puro ($X_c = 35\%$). Cheng *et al.* (1994) afirmaram que o sistema PA66/FA/H₂O é dominado pelo processo de cristalização (S–L), entretanto, Bulte *et al.* (1993) relatam que os processos de separação (L–L) e (S–L) competem entre si, pois em concentrações abaixo de 17% (em massa de polímero), a separação (L–L) acontece, e em concentrações entre 20 e 30% (em massa de polímero) ocorre separação (S–L), devido a menor quantidade de não-solvente necessário para o processo de separação, confirmando o resultado encontrado neste trabalho.

A Figura 58 mostra os pontos experimentais da curva do ponto de névoa e a curva teórica calculada com base no *Boon's LCP correlation*, para os sistemas PA66/FA/H₂O e PA66/HCl/H₂O.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

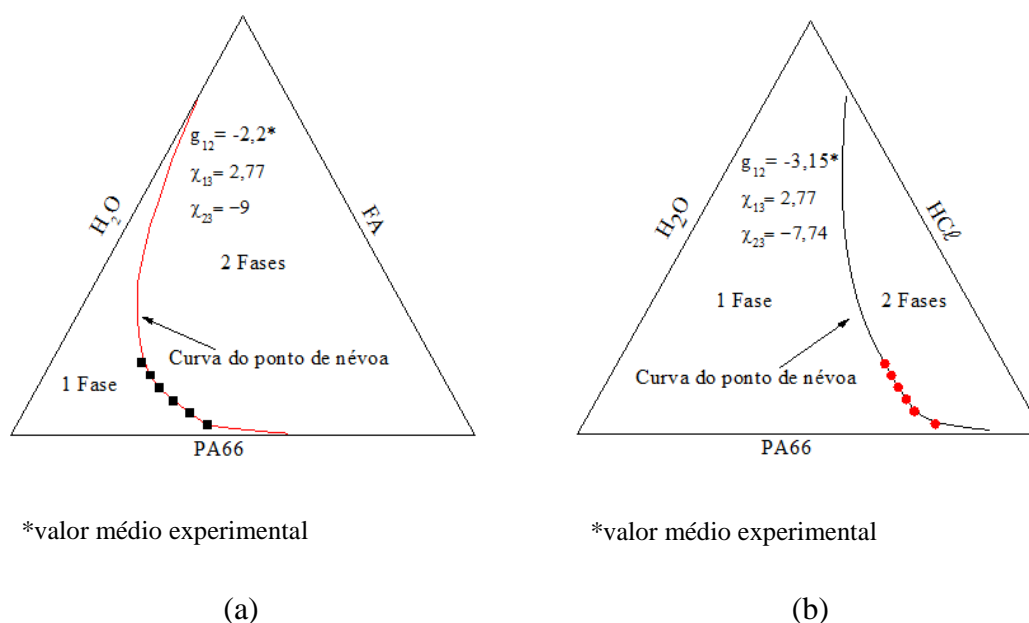


Figura 58 Curva dos pontos de névoa experimental, e a curva do ponto de névoa teórica baseado no *Boom's LCP correlation*, para os sistemas PA66/FA/H₂O (a) e PA66/HCl/H₂O (b).

A Figura 58 mostra o comportamento dos sistemas ternários PA66/FA/H₂O e PA66/HCl/H₂O, considerando os parâmetros de interação binários no cálculo da curva do ponto de névoa teórico (binodal), fornecendo o limite entre a região homogênea (1 fase) e a região onde a solução não está mais em equilíbrio termodinâmico (2 fases), separando as fases. Observa-se que a região em equilíbrio é maior no sistema PA66/HCl/H₂O, indicando que o sistema aceita maior quantidade de água, provavelmente devido às interações que ocorrem no sistema. Segundo Lai *et al.* (1998) o não-solvente compete com o polímero pelo solvente, isso é indicado pelo valor negativo de g_{12} . Como neste sistema não ocorrem ligações de hidrogênio, nem entre o não-solvente/solvente e nem entre solvente/polímero, mas interações dipolo-dipolo e/ou interações ácido-base e/ou comportamento similar a soluções de polieletrólito (CHENG *et al.*, 1994), provavelmente a concorrência pelo solvente não seja tão intensa, já que o solvente nesse caso é uma solução, ou seja, apresenta certa quantidade de água.

No sistema PA66/FA/H₂O a região estável está próxima ao eixo polímero/solvente, indicando que pequena quantidade de não-solvente é suficiente para separar as fases, como foi observado também por Maghsoud *et al.* (2010) e El-Gendi *et al.* (2012) em seus trabalhos. Nesse sistema (PA66/FA/H₂O), ocorrem ligações de hidrogênio tanto entre o não-

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

solvente/solvente quanto entre o solvente/polímero, justificando a concorrência pelo solvente entre o não-solvente e o polímero (g_{12} médio = -2,2), conforme Lai *et al.*(1998).

A teoria de Flory-Huggins é usada para descrever o comportamento de fases em sistemas ternários de soluções poliméricas para a formação de filmes, no qual, parâmetros binários de interação estão inclusos. De acordo com essa teoria, a energia livre de Gibbs da mistura (ΔG_m) para sistemas ternários é fornecida pela Equação 34.

$$\frac{\Delta G_m}{RT} = n_1 \ln \varphi_1 + n_2 \ln \varphi_2 + n_3 \ln \varphi_3 + g_{12} n_1 \varphi_2 + \chi_{13} n_1 \varphi_3 + \chi_{23} n_2 \varphi_3 \quad \text{Equação 34}$$

Sendo: $n_1, 2, 3$ e $\varphi_1, 2, 3$ o número de mol e a fração volumétrica dos componentes, respectivamente. R é a constante dos gases e T é a temperatura absoluta (K). A Figura 59 mostra o comportamento da energia livre de Gibbs da mistura em função da fração volumétrica de polímero (φ_3) para os sistemas ternários PA66/FA/H₂O e PA66/HCl/H₂O.

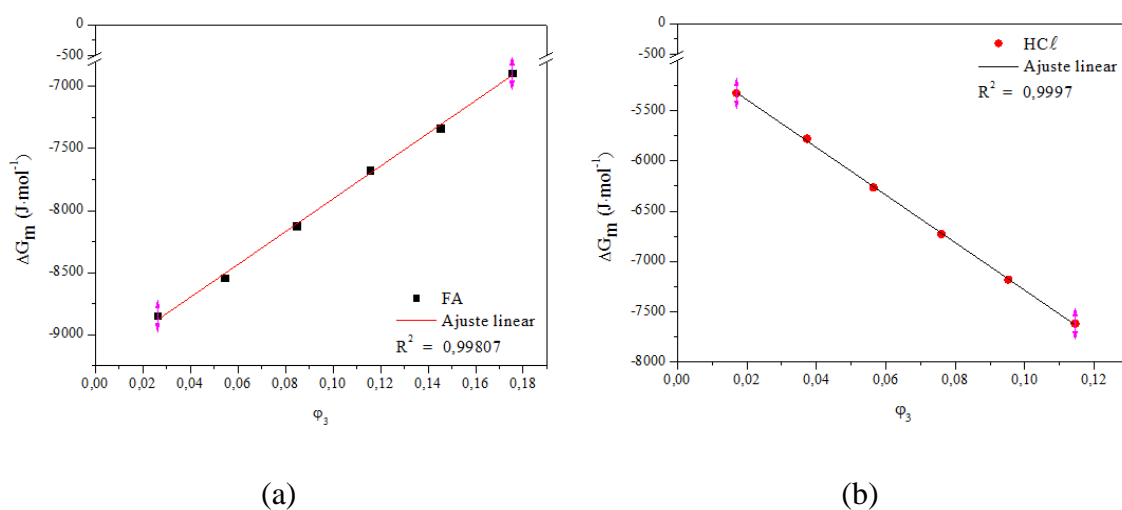


Figura 59 Energia livre de Gibbs da mistura (ΔG_m) para os sistemas ternários PA66/FA/H₂O (a) e PA66/HCl/H₂O (b), em função da fração volumétrica de PA66.

Analisando a Figura 59 observa-se que os sistemas ternários PA66/FA/H₂O (a) e PA66/HCl/H₂O (b) apresentam comportamentos opostos. Enquanto no sistema PA66/FA/H₂O, a energia livre de Gibbs da mistura (ΔG_m) aumenta com o aumento da fração volumétrica de PA66 (φ_3), no sistema ternário PA66/HCl/H₂O, a ΔG_m diminui com o aumento de φ_3 . Esse comportamento provavelmente é devido às forças de interações que ocorrem nos sistemas. Como no sistema PA66/FA/H₂O ocorrem ligações de hidrogênio entre os três componentes, é comum uma redução na espontaneidade do sistema à medida que

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

aumenta ϕ_3 , pois o polímero e o não-solvente competem entre si pelas ligações de hidrogênio com o solvente. No sistema PA66/HCl/H₂O ocorrem interações dipolo-dipolo entre o solvente e o não-solvente, ligações de hidrogênio entre o não-solvente e o polímero e interações dipolo-dipolo e/ou ácido base e/ou comportamento similar a soluções de polieletrólito (CHENG *et al.*, 1994) entre o solvente e o polímero, ou seja, a afinidade química entre os três componentes amplia a possibilidade de interações favorecendo a espontaneidade do sistema com o aumento de ϕ_3 .

Para os sistemas ternários PA66/FA/H₂O e PA66/HCl/H₂O estudados, foram obtidos filmes com morfologias semelhantes (Figura 45) em função da escolha do solvente. Segundo Shuguang *et al.* (1987) se o solvente escolhido tem mais afinidade química tanto com o polímero quanto com o não-solvente, resultando em um sistema ternário menos favorável. Por outro lado, se o solvente escolhido apresenta menor afinidade química com ambos, polímero e o não-solvente, o resultado obtido pode ser uma mistura do sistema ternário mais favorável. Para os autores estas são duas formas de utilizar um solvente para conseguir o mesmo ponto de precipitação em um sistema de preparação de membrana, como pode ser observado neste estudo, justificando a semelhança na morfologia dos filmes obtidos.

6 CONCLUSÕES

A partir dos resultados obtidos, foi possível: caracterizar o polímero; avaliar o comportamento termodinâmico das soluções de poliamida 66 (PA66) em ácido fórmico (FA) e em ácido clorídrico (HCl); obter os parâmetros de interação binários e ternários de cada sistema e a dinâmica de formação dos filmes, que foram analisados por meio de dados experimentais associados a dados teóricos, com as seguintes conclusões:

- na determinação da massa molar da PA66, realizada por viscosimetria, obteve-se o valor de $\approx 11.600 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$. Por meio dessa análise, também foi possível avaliar a influência dos solventes no raio viscosimétrico médio (R_v) da molécula de PA66 em solução, sendo que a molécula de PA66 em HCl é $\approx 30\%$ menor do que em FA;
- foi determinado um percentual de 1,9% de absorção de água, condizente com o fato da PA66 ser um polímero hidrofílico;
- a análise de espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR) comprovou que nenhum dos solventes alterou a estrutura da PA66, agindo somente como solventes para a mesma;
- na calorimetria diferencial de varredura (DSC) a temperatura de fusão cristalina (T_f) e a entalpia de fusão (ΔH_f) da PA66 pura se mantiveram em relação aos filmes de PA66 em HCl, mas apresentaram um leve aumento nos filmes de PA66 em FA, o mesmo comportamento foi observado quanto ao grau de cristalinidade (X_c) da PA66 pura (35%) em relação aos filmes de PA66 em FA (45%) e em HCl (35%);
- usando a técnica de difração de raios X (DRX) determinou-se o valor de 43,74% como grau de cristalinidade (X_c) para a PA66 pura, valor aproximado ao X_c obtido para os filmes de PA66 em FA analisados por DSC. Os picos de difração em 2θ encontrados na DRX correspondem à estrutura α -cristalina, que é forma mais estável da PA66 à temperatura ambiente. Embora se trate de uma PA66 comercial, a mesma apresentou todos os padrões característicos de poliamidas descritas na literatura;
- a solução de PA66 em FA é considerada pela literatura uma solução verdadeira, porém, para solução de PA66 em HCl não foi encontrado nenhuma referência. As

6 CONCLUSÕES

propriedades específicas analisadas comprovaram que a solução de PA66 em HCl se comporta como uma solução verdadeira.

- a metodologia desenvolvida para a determinação da pressão de vapor dos solventes puros, bem como das soluções de PA66 em FA e em HCl , foi eficiente. Os valores encontrados para a pressão de vapor dos solventes puros foram semelhantes, senão iguais aos valores encontrados na literatura;
- com a determinação da atividade dos solventes em solução, foi possível calcular o parâmetro de interação solvente/polímero (χ_{23}) para os sistemas PA66/FA e PA66/ HCl , sendo que os valores encontrados foram $-9,0$ e $-7,74$ respectivamente;
- o uso do método de contribuição de grupos UNIFAC, foi providencial na determinação do parâmetro de interação não-solvente/solvente (g_{12}) para os sistemas $\text{H}_2\text{O}/\text{FA}$ e $\text{H}_2\text{O}/\text{HCl}$;
- o parâmetro de interação não-solvente/polímero [$\text{H}_2\text{O}/\text{PA66}$ (χ_{13})], considerado como constante e independente da concentração, foi obtido por medidas de inchamento (*swelling*), com o valor positivo de $2,77$;
- com a construção dos diagramas ternários foi possível comparar as composições iniciais e finais de ambos os sistemas, bem como a posição da curva do ponto de névoa, indicando onde acontece a separação de fases.
- o sistema ternário $\text{H}_2\text{O}/\text{HCl}/\text{PA66}$, mostrou que a fase homogênea é maior, necessitando de maior quantidade de não-solvente para separar as fases. No entanto, a energia livre de Gibbs da mistura (ΔG_m) ternária $\text{H}_2\text{O}/\text{FA}/\text{PA66}$, indica que este sistema é mais favorável;
- os filmes obtidos a partir do sistema ternário $\text{H}_2\text{O}/\text{FA}/\text{PA66}$, apresentaram separação de fases com atraso, com camada superior densa ($\sim 4 \mu\text{m}$) e não-porosa, composta de grãos poligonais bem desenvolvidos e camada porosa com poros celulares pequenos rodeados por uma matriz polimérica, comprovando que os processos de separação L-L e S-L competem entre si, dependendo da concentração de polímero;

6 CONCLUSÕES

- os filmes de H₂O/HCl/PA66 também apresentaram uma separação de fases com atraso, sendo a camada superior densa (~ 23 μm), com a presença de esferulitos pouco desenvolvidos. A camada porosa apresenta poros celulares pequenos e rodeados por uma matriz polimérica, comprovando um processo de separação L-L;
- em ambos os sistemas ternários estudados, PA66/FA/H₂O e PA66/HCl/H₂O, obteve-se filmes com morfologias semelhantes. Embora ambos os sistemas sejam favoráveis, a energia livre de Gibbs da mistura (ΔG_m) ternária PA66/FA/H₂O e o parâmetro de interação solvente/polímero (χ_{23}) do sistema PA66/FA indicam que o FA é o melhor solvente. No entanto, se considerarmos a concentração do HCl (37-38%), sua volatilidade, a quantidade de água em sua formulação, e mesmo assim, praticamente o dobro da fração de ϕ_3 foi dissolvida, o HCl pode ser considerado o melhor solvente para a PA66. Mas, como filmes com morfologias semelhantes foram obtidos, cada um pode ter uma aplicação específica na área de separação;
- a teoria de Flory-Huggins serviu de guia para a realização desse trabalho, no entanto, devido à forte polaridade de ambos os sistemas, vários ajustes foram considerados, tendo em vista que a teoria foi desenvolvida para sistemas apolares.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Desenvolver uma metodologia para determinar experimentalmente o parâmetro de interação não-solvente/solvente (g_{12}), para ambos os sistemas.
- Concluir o diagrama ternário de fases, delimitando a região metaestável por meio de curva espinodal, encontrando o ponto crítico dos sistemas estudados e determinar experimentalmente as “*tie lines*” (linhas de amarração), para quantificar a fase rica e a fase pobre em polímero na separação de fases. Justificando alterações dos parâmetros na obtenção de filmes, os quais podem ser usados como membranas.

8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AL-RAWAJFEH, A. E. Polyamide-based composite membranes: Part 1. Preparation and characterization. **Desalination**, v. 179, p. 265-272, 2005.
- AL-RAWAJFEH, A. E.; AL-SALAH, H. A.; ALSHAMAILEHC, E.; DONCHEVD, D. Polyamide-based composite membranes: Part 2. Interaction, crystallization and morphology. **Desalination**, v. 227, p. 120-131, 2008.
- ALTENA, F. W.; SMOLDERS, C. A. Calculation of liquid-liquid phase separation in a ternary system of a polymer in a mixture of a solvent and a nonsolvent. **Macromolecules**, v. 15, p. 1491-1497, 1982.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIAL STANDARDS (ASTM). **ASTM D446**: Standard Specifications and Operating Instructions for Glass Capillary Kinematic Viscosimeters, EUA, 2007.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIAL STANDARDS (ASTM). **ASTM D570-98**: Standard Test Method for Water Absorption of Plastics, EUA, 2010. ϵ^1 Note – Removed ASTM D647 as a referenced document editorially in June 2010.
- ATKINS, P.W.; JONES, L.L. **Princípios de química: questionando a vida moderna e o meio ambiente**. Trad. Iñez Caracelli, *et.al.* Porto Alegre: Bookman, 2012.
- BADER, M.S.H.; VEENSTRA, J.N. Analysis of concentration polarization in ultrafiltration under turbulent flow conditions. **Journal of Membrane Science**, v. 144, p. 139-148, 1996.
- BAKER, R. W. **Membrane Technology and Applications** - 2nd ed. Califórnia: John Wiley & Sons Ltd, 2004.
- BARZIN, J.; SADATNIA, B. Theoretical phase diagram calculation and membrane morphology evaluation for water/solvent/polyethersulfone systems. **Polymer**: v. 48, p. 1620-1631, 2007.
- BASSETTI, F. J. Preparação, caracterização e aplicação de membranas poliméricas microporosas assimétricas. **Tese de Doutorado**, Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas. Campinas, 2002.
- BETTIOL, V. R. Estudo da influência do C/O_2 sobre membranas de poliamida para osmose inversa. **Dissertação de mestrado**, Escola de Engenharia, PPGEQ/UFRGS, 2004.
- BIANCHI, O.; REPENNING, G. B.; MAULER, R.S.; OLIVEIRA, R.V. B.; CANTO, L.B. Caracterização viscosimétrica de nanocompósitos híbridos PS/POSS. **Polímeros**, v. 22, nº 2, p. 125-133, 2012.
- BITTENCOURT, P. R. S. Náilon 6 e 6,6 em blendas com lignina kraft modificada por ácido fórmico: caracterização e efeito de radiação UV. **Tese de doutorado**. Maringá: Universidade Estadual de Maringá, 2008.
- BOOM, R.M.; van den BOOMGAARD, Th.; van den BERG, J.W.A.; SMOLDERS, C.A. Linearized cloud point curve correlation for ternary systems consisting of one polymer, one solvent and one non-solvent. **Polymer**, v. 34, n. 11, p. 2348-2356, 1993.
- BOOM, R.M.; van den BOOMGAARD, Th.; SMOLDERS, C.A. Equilibrium thermodynamics of a quaternary membrane-forming system with two polymers. 1. Calculations. **Macromolecules**, v. 27, p. 2034-2040, 1994.
- BOOM, R.M.; REINDERS, H.W.; ROLEVINK, H.H.W.; van den BOOMGARD, Th; SMOLDERS, C.A. Equilibrium thermodynamics of a quaternary membrane-forming system with two polymers. 2. Experiments. **Macromolecules**, v. 27, p. 2041-2044, 1994.
- BOWER, D.I. **An Introduction to Polymer Physics**. Cambridge University Press: New York, 2002.
- BRANDRUP, J.; IMMERGUT, E.H. **Polymer Handbook**. 3.ed. Jhon Wiley and Sons, New York, USA, 1989.

8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- BULTE, A. M. W.; FOLKERS, B.; MULDER, M. H. V.; SMOLDERS, C.A. Membranes of semicrystalline aliphatic polyamide nylon 4,6: formation by diffusion-induced phase separation. **J. Appl. Polym. Sci.**: v. 50, p. 13-26, 1993.
- BULTE, A. M. W.; NAAFS, E.M.; VAN EETEN, F.; MULDER, M.H.V.; SMOLDERS, C.A.; STRATHMANN, H. Equilibrium thermodynamics of the ternary membrane-forming system nylon, formic acid and water. **Polymer**, v. 37, n. 9, p. 1647-1655, 1996.
- BULTE, A. M. W.; MULDER, M.H.V.; SMOLDERS, C.A.; STRATHMANN, H. Diffusion induced phase separation with crystallizable nylons. II. Relation to final membrane morphology. **Journal of Membrane Science**, v. 121, p. 51-58, 1996.
- CALLISTER Jr, W.D.; RETHWISCH, D.G. **Materials Science and Engineering: An Introduction**. 8th ed. Hoboken, NJ: Wiley, 2010.
- CANEVAROLO, Jr.S.V. **Ciência dos polímeros: um texto básico para tecnólogos e engenheiros**. São Paulo: Artliber Editora, 2^a Ed. 2010.
- CHENG, L-P; DWAN, A-H; GRYTE, C.C. Isothermal phase behavior of nylon-6, -66, and -610 polyamides in formic acid-water systems. **Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics**, v.32, p.1183-1190, 1994.
- CHEVAL, N.; XU, F.; GINDY, N.; BROOKS, R.; ZHU, Y.; FAHMI, A. Morphology, crystallinity and thermal properties of polyamide 66/polyoxometalate nanocomposites synthesized via an in situ sol/gel process. **Macromolecular Chemistry and Physics**: v.212, p. 180-190, 2011.
- CRC Handbook of Chemistry and Physics**, 44 ed. CRC Press, Inc. Boca Raton: Florida, 1962.
- EL-GENDI, A.; ABDALLA, H.; ALI, S. Construction of Ternary Phase Diagram and Membrane Morphology Evaluation for Polyamide/Formic acid/Water System. **Australian Journal of Basic and Applied Sciences**: v. 6, p. 62-68, 2012.
- ELZEIN, T.; BROGLY, M.; SCHULTZ, J. Crystallinity Measurements of Polyamides Adsorbed as Thin Films. **Polymer**, v. 43, p. 4811-4822, 2002.
- EVANGELISTA, V. F. Modelagem e simulação do processo industrial de polimerização em estado sólido do poli(tereftalato de etileno) e do nylon 66. **Tese de Doutorado**. Universidade Federal do Rio de Janeiro (COPPE): Rio de Janeiro, 2010.
- DANNER, R. P.; HIGH, M.S. **Handbook of Polymer Solution Thermodynamics**. American Institute of Chemical Engineers: New York, 1993.
- EINSTEIN, A. **Annalen der Physik**, v.19, p.371-381, 1906.
- FLORENCE, A. T.; Attwood, D. **Physicochemical Principles of Pharmacy**. 3^a ed. The MacMillan Press: Londres, 2003.
- FLORY, P. J. Thermodynamics of high polymer solutions. **Journal of Chemical Physics**, v. 10, p. 51-61, 1942.
- FLORY, P. J. Thermodynamics of heterogeneous polymers and their solutions. **Journal of Chemical Physics**, v. 12, p. 425-438, 1944.
- FLORY, P. J. **Principles of Polymer Chemistry**. Cornell University Press: Ithaca, 1953.
- FREDENSLUND, A.; JONES, R.L.; PRAUSNITZ, J.M. Group-contribution estimation of activity coefficients in nonideal liquid mixtures. **AIChE J**, v. 21, p.1086-1099, 1975.
- GEDDE, U.W. **Polymer Physics**. Chapman & Hall: London, 1995.

8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- GROVES, I.; LEVER, T.; HAWKINS, N. Determination of carbon black pigment in nylon 66 by TGA. **TA Instruments-Thermal Analysis & Rheology - Thermal Analysis Application Brief**, n. TA 122. Inglaterra, 2002.
- GUAN, R.; DAI, H.; LI, C.; LIU, J.; XU, J. Effect of casting solvent on the morphology and performance of sulfonated polyethersulfone membranes. **Journal of Membrane Science**, vol. 277, p. 148–156, 2006.
- GUNDERT, F.; WOLF, B.A. Polymer–solvent Interaction Parameter. In: Brandrup, J.; Immergut, E.H. editors. **Polymer Handbook**. 3rd ed., VII/173-182, Wiley: New York, 1989.
- HABERT, A. C.; BORGES, C. P.; NOBREGA, R. **Processos de separação com membranas**. Rio de Janeiro: E-papers, 2006.
- HAMZA, A.; PHAM, V.A.; MATSURA, T.; SANTERRE, J.P. Development of membranes with low surface energy to reduce the fouling in ultrafiltration applications. **Journal of Membrane Science**, v.131, p. 217-227, 1997.
- HANSEN, C.M. **Hansen Solubility Parameters: a user's handbook**. CRC Press LLC: Boca Raton, Flórida, 2000.
- HEDICKE, K.; WITTICH, H.; MEHLER, C.; GRUBER, F.; ALTSTÄDT, V. Crystallisation behaviour of Polyamide-6 and Polyamide-66 nanocomposites. **Composites Science and Technology**, v. 66, p. 571–575, 2006.
- HUGGINS, M.L. Some Properties of Solutions of Long-Chain Compounds. **Journal Physical Chemistry**, v. 46, p. 151-158, 1942a.
- HUGGINS, M.L. Theory of solutions of high polymers. **Journal of the American Chemical Society**, v. 64, p. 1712-1719, 1942b.
- HUGGINS, M.L. **Physical Chemistry of High Polymers**. Wiley: New York, 1958.
- INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION - **ISO 307:2007(E)**. Determination of viscosity number of polyamides in dilute solutions, 2007.
- KARIMI, M.; ALBRECHT, W.; HEUCHEL, M.; WEIGEL, Th.; LENDLEIN, A. Determination of solvent/polymer interaction parameters of moderately concentrated polymer solutions by vapor pressure osmometry. **Polymer**, v. 49, p. 2587–2594, 2008.
- KOHAN, M. I. **Nylon plastics handbook**. New York: Hanser, USA, 1995.
- KOOLS, W. F. C. Membrane formation by phase inversion in multicomponent polymer systems: mechanisms and morphologies. **Thesis**. The Netherlands: University of Twente, 1998.
- LAI, J.Y.; LIN, S.F.; LIN, F.C.; WANG, D.M. Construction of ternary phase diagrams in nonsolvent/solvent/PMMA systems. **Journal Polymer Science Polymer Physics**, v. 36, p. 607–15, 1998.
- LE HUY, H. M.; RAULT, J. Remarks on the α and β transitions in swollen polyamides. **Polymer**, v. 35 n°1, p. 136-139, 1994.
- LEITE, A. M. D.; ARAÚJO, E. M.; LIRA, H. L.; BARBOSA, R.; ITO E. N. Obtenção de Membranas Microporosas a partir de Nanocompósitos de Poliamida 6/Argila Nacional. Parte 1: Influência da Presença da Argila na Morfologia das Membranas. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, vol. 19, p. 271-277, 2009.
- LEVENBERG, K. A method for the solution of certain non-linear problems in least squares. **Quart. Appl. Math.**, v. 2, p.164, 1944.

8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- LEWIS, M. E.; NAN, S.; YUNAN, W.; LI, J.; MAYS, J. W.; HADJICHRISTIDIS, N. Analysis of Solution Properties of Polystyrene in 2-Butanone in the Framework of the Hard-Sphere Model. **Macromolecules**: v. 24, p. 6686-6689, 1991.
- LI, S.; CHENGZANG, J.; YUNQI, Z. The investigation of solution thermodynamics for the polysulfone—DMAC—water system. **Desalination**, v. 62, p. 79–88, 1987.
- LIDE, D. R. **The CRC Handbook of Chemistry and Physics**. 76th ed. CRC Press: Boca Raton, FL, 1995. <http://chemwiki.ucdavis.edu/Organic_Chemistry/Organic_Chemistry_With_a_BiologicalEmphasis/Reference_Tables/Representative_acid_constants> Acesso em: 12 jan. 2012.
- LIN, D-J.; CHANG, C-L.; LEE, C-K.; CHENG, L-P. Fine structure and crystallinity of porous Nylon 66 membranes prepared by phase inversion in the water/formic acid/Nylon 66 system. **European Polymer Journal**: v. 42, p. 356-367, 2006.
- LIU, Y.; SHAO, Z.; ZHOU, P.; CHEN, X. Thermal and Crystalline Behaviour of Silk Fibroin/Nylon 66 Blend Films. **Polymer**, v. 45, p. 7705-7710, 2004.
- LOBO, L. Q.; FERREIRA, A.G.M. **Termodinâmica e propriedades termofísicas**: Termodinâmica das fases. Vol. 1. Coimbra University Press: Coimbra, 2006.
- LUCAS, E. F.; SOARES, B. G.; MONTEIRO, E. **Caracterização de polímeros**: Determinação de Peso Molecular e Análise Térmica. e-paper: Rio de Janeiro, 2001.
- MAGHSOUD, Z.; FAMILI, M.H.N.; MADAENI, S.S. Phase diagram calculations of water/tetrahydrofuran/poly(vinyl chloride) ternary system based on a compressible regular solution model. **Iranian Polymer Journal**, v. 19(8), p. 581-588, 2010.
- MAGNUSSEN, T.; RASMUSSEN, P.; FREDENSLUND, A. UNIFAC parameter table for predication of liquid–liquid equilibria. **Ind. Eng. Chem. Process. Des. Dev.**, v.20, p. 331–339, 1981.
- MANO, E. B.; MENDES, L. C. **Introdução a polímeros**. São Paulo: Edgard Blücher Ltda, 2^a Ed. 1999.
- MARK, J. E. **Polymer Data Handbook**. Oxford Univ. Press: London, 1999.
- MARQUARDT, D.W. An algorithm for least-squares estimation of nonlinear parameters. **Journal of the Society for Industrial and Applied Mathematics**, v.11, n° 2, p. 431-441, 1963.
- MILLER-CHOU, B.A.; KOENIG, J.L. A review of polymer dissolution. **Progress Polymer Science**, n. 28, p. 1223–1270, 2003.
- MOISEEV, Yurii V. **Chemical Resistance of Polymers in Aggressive Media**. Plenum: New York (1987). <http://books.google.com.br/books?id=8N2fzAFw18C&pg=PA30&lpg=PA30&dq=basicity+constant+of+the+polymer&source=bl&ots=IGlOxfATal&sig=nzBp9ReoaCiQuBlSSm_v3NWllek&hl=ptBR&sa=X&ei=Q21OT_32Kcm_gQfSjpHxBA&sqi=2&ved=0CH4Q6AEwCA#v=onepage&q=basicity%20constant%20of%20the%20polymer&f=false> Acesso em: 16 jan. 2012.
- MULDER, M. **Basic Principles of Membrane Technology**. Kluwer Academic Publ.: London, 2003.
- NAKAO, S.I.; NOMURA, T.; KIMURA, S. Characteristics of macromolecular gel layer formed on ultrafiltration tubular membrane. **AIChE Journal**, v. 25, n° 4, p. 615-622, 1979.
- NYSTRÖM, M.; KAIPIA, L.; LUQUE, S. Fouling and retention of nanofiltration membranes. **Journal of Membrane Science**, v. 98, p. 249 – 262, 1995.
- PAPKOV, S.P.; IOVLEVA, M. M. Classification of polymer-low molecular liquid systems according to their physical condition. **Vysokomol. soyed.** A16: n. 3, p.534-537, 1974.

8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- PENG, N.; WIDJOJO, N.; SUKITPANEENIT, P.; TEOH, M. M.; LIPSCOMB, G. G.; CHUNG, T-S.; LAI, J-Y. Evolution of polymeric hollow fibers as sustainable technologies: Past, present, and future. **Progress in Polymer Science**: v. 37, p. 1401–1424, 2012.
- PERRY, R.; GREEN, D.W. **Perry's Chemical Engineers' Handbook**. 7th ed., McGraw-Hill Book Co: New York, 1997.
- PETRI, H. M.; SCHULD, N.; WOLF, B. A. Hitherto ignored effects of chain length on the Flory-Huggins interaction parameters in concentrated polymer solutions. **Macromolecules**, v. 28, p. 4975-4980, 1996.
- PETRUS, J.C.C. Preparação, modificação e caracterização de membranas assimétricas para clarificação de suco de frutas. **Tese** (Doutorado em Tecnologia de Alimentos). Faculdade de Engenharia de Alimentos – UNICAMP, 1997.
- POLETTI, P. Caracterização de membranas de poliamida 66 preparadas pelo método de inversão de fases. **Dissertação de Mestrado**, Universidade de Caxias do Sul, Caxias do Sul, 2010.
- POLETTI, P.; DUARTE, J.; THÜRMER, M.B.; SANTOS, V.; ZENI, M. Characterization of polyamide 66 membranes prepared by phase inversion using formic acid and hydrochloric acid such as solvents. **Materials Research**, v.14, p. 547-551, 2011.
- PORTER, M. C. **Handbook of industrial membrane technology**. Noyes publications: USA, 1990.
- RAUTENBACH, R.; ALBRECHT, R. **Membrane processes**. England: John & Sons Ltd, 1989.
- REICHARDT, C. **Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry**, Third Edition. Wiley-VCH: Germany, 2003.
- REUVERS, A.J. Membrane Formation, Ph.D. **Thesis**, University of Twente, Enschede, The Netherlands, 1987.
- RUBINSTEIN, M.; COLBY, R.H. **Polymer Physics**. Oxford: USA, 2003.
- SCHNEIDER, R. P.; TSUTIYA, M. T. **Membranas filtrantes para o tratamento de água, esgoto e água de reuso**. 1. ed. São Paulo: ABES, 2001.
- SCHULD, N.; WOLF, B.A.; Polymer–solvent interaction parameter. In: Brandrup J, Immergut EH, Grulke EA, editors. **Polymer Handbook**. 4th ed. New York: Wiley; 1999.
- SCOTT, K. **Handbook of industrial membranes**. Oxford: Elsevier Advanced Technology, 1995.
- SENGUPTA, R.; TIKKU, V.K.; SOMANI, A.K.; CHAKI, T.K.; BHOWMICK, A.K. Electron beam irradiated polyamide-6,6 films-I: characterization by wide angle X-ray scattering and infrared spectroscopy. **Radiation Physics and Chemistry**, v. 72, p. 625-633, 2005.
- SHIH, C-H.; GRYTE, C.C.; CHENG, L-P. Morphology of membranes formed by the isothermal precipitation of polyamide solutions from water/formic acid systems. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 96, p. 944-960, 2005.
- SHUGUANG, L.; CHENGZHANG, J.; YUANQI, Z. The investigation of solution thermodynamics for the polysulfone-DMAC-water system. **Desalination**, v. 62, p. 79-88, 1987.
- SKOOG, D.A.; WEST, D.M.; HOLLER, F.J.; CROUCH, S.R. **Fundamentals of analytical chemistry – student solutions manual**. 8th ed. Belmont (USA): Brooks/Cole, Cengage Learning, 2004.
- SMITH, A.S. Determination of relative viscosity of nylon 6.6 yarn in 90% formic acid. **Journal of the Textile Institute Proceedings**. London: v. 48, T86-T97, 1957.

8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

SOCRATES, G. **Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies**. 3a Ed. John Wiley and Sons: Inglaterra, 2001. [Disponível em: <http://pt.scribd.com/doc/88838318/Infrared-and-Raman-Characteristic>]. Acesso em 10/01/2013.

SOLOMONS, T. W. G., FRYHLE, C. B. **Química orgânica**. Trad. Oliveira, M. L. G. *et al.* Rio de Janeiro: LTC, 2009.

SPELTING, L.H. **Introduction to Physical Polymer Science**. 4th ed. Published by John Wiley & Sons: Inc., Hoboken, New Jersey, 2006.

STEIN, R. S.; POWERS, J. **Topics in Polymer Physics**. Imperial College Press: London, 2006.

STRATHMANN, H.; KOCK, K. The formation mechanism of phase inversion membranes. **Desalination**, v. 21, p. 241-255, 1977.

TAGER, A. **Physical Chemistry of Polymers**. Mir Publishers: Moscow, 1978.

TAYLOR, G.B. The relation of the viscosity of nylon solutions in formic acid to molecular weight as determined by end-group measurements. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 69, n° 3, p. 635- 638, 1947.

TERAOKA, I. **Polymer Solution An Introduction to Physical Properties**. John Wiley & Sons, Inc.: New York, 2002.

THE MERCK INDEX – **An Encyclopedia of Chemicals, Drugs and Biologicals**. 11th, Merck & Co., Inc: USA, 1989.

THOMAS, J.L.; OLZOG, M.; DRAKE, C.; SHIH, C-H.; GRYTE, C.C. Polyamide membrane precipitation studied by confocal backscattering microscopy. **Polymer**, v. 43, p. 4153-4157, 2002.

THÜRMER, M.B.; POLETTO, P.; MARCOLIN, M.; DUARTE, J.; ZENI, M. Effect of Non-Solvents Used in the Coagulation Bath on Morphology of PVDF Membranes. **Materials Research**, v. 15 n. 6, p. 884-890, 2012.

van de WITTE, P.; DIJKSTRA, P.J.; VAN DEN BERG, J.W.A.; FEIJEN, J. Phase separation processes in polymer solutions in relation to membrane formation - Review. **Journal of Membrane Science**, v. 117, p. 1-31, 1996.

VASANTHAN, N.; SALEM, D.R. Infrared spectroscopic characterization of oriented polyamide 66: band assignment and crystallinity measurement. **Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics**, v. 38, p. 516-524, 2000.

WANG, X.; ZHANG, L.; SUN, D.; AN, Q.; CHEN, H. Formation mechanism and crystallization of poly(vinylidene fluoride) membrane via immersion precipitation method. **Desalination**, v. 236, p. 170-178, 2009.

WEI, Y.-M.; XU, Z-L.; YANG, X-T.; LIU, H-L. Mathematical calculation of binodal curves of a polymer/solvent/nonsolvent system in phase inversion process. **Desalination**, v. 192, p.91-104, 2006.

WIENK, I.M.; BOOM, R.M.; BEERLAGE, M.A.M.; BULTE, A.M.W.; SMOLDERS, C.A.; STRATHMANN, H. Recent advances in the formation of phase inversion membranes made from amorphous or semi-crystalline polymers. **Journal of Membrane Science**, vol. 113, p. 361-371, 1996.

WOHLFARTH, C. **Handbook of Solvents**. George Wypych: Toronto - New York, 2001.

YAO, C.W.; BURFORD, R.P.; FANE, A.G.; FELL, C.J.D. Effect of coagulation conditions on structure and properties of membranes from aliphatic polyamides. **Journal of Membrane Science**, v. 38, p.113-125, 1988.

8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

YOUNG, T.H.; HUANG J. H.; CHUANG W.Y. Effect of evaporation temperature on the formation of particulate membranes from crystalline polymers by dry-cast process. **European Polymer Journal**, vol. 38, p. 63-72, 2002.

ZENI, M., RIVEROS, R., SOUZA, J. F., MELLO, K., MEIRELES, C., RODRIGUES FILHO, G.; Morphologic analysis of porous polyamide 6.6 membranes prepared by phase inversion, **Desalination**, v. 221, p. 294–297, 2008.

ZHANG, J; ZHANG, Y; ZHAO, J. Thermodynamic study of non-solvent/dimethyl sulfoxide/polyacrylonitrile ternary systems: effects of the non-solvent species. **Polymer Bulletin**, v. 67, p. 1073–1089, 2011.